

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

NGUYEN VAN KIET

Ingénieur I.N.S.A. (Chimie Industrielle)

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IONS DU MERCURE DANS LE DIMÉTHYLFORMAMIDE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM.	M. PRETTRE.....	<i>Président</i>
	J. ROBIN.....	} <i>Examineurs</i>
M ^{mes} .	J. BABOZ-LAMBLING...	
	M. BRÉANT	

III 2020

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

NGUYEN VAN KIET

Ingénieur I.N.S.A. (Chimie Industrielle)

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IONS DU MERCURE DANS LE DIMÉTHYLFORMAMIDE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM.	M. PRETTRE.....	<i>Président</i>
	J. ROBIN.....	} <i>Examineurs</i>
M ^{mes} .	J. BABOZ-LAMBLING...	
	M. BRÉANT	

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.
DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M. MESNARD

M. BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
PRETTRE, Chimie industrielle
COURTY, Chimie-Physique
KUHNER, Botanique
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie générale II
JANIN, Physique générale
FLANDRIN, Géologie appliquée
BERNARD, Physique industrielle
NIGON, Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri, Géologie générale
WAUTIER, Zoologie
CHOPIN, Chimie biologique
CUEILLERON, Chimie
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée
SÁRAZIN, Physique nucléaire
BOIDIN, Microbiologie et Mycologie
PERES, Physiologie
MESNARD, Electronique
GRANDMONTAGNE, Physique

MM. BOUTILLIER, Minéralogie
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique
DREUX, Chimie organique
TEICHNER, Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY, Zoologie
MERLIN, Chimie analytique
DUFAY Maurice, Physique de l'atmosphère
PHILBERT, Physique nucléaire
COHEN-ADAD, Chimie
DAVID Louis, Géologie générale
CHANEL, Psychophysiologie
MAURY, Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ, Physique nucléaire
GAUTHIER Jean, Chimie
GAUME, Physique expérimentale
UZAN, Physique
LEGAY, Biologie animale
LAFORGUE, Physique
GERMAIN, Chimie
CHENEVOY, Géologie appliquée
BIGAY, Astronomie

Professeurs sans chaire

MM. FERON, Mathématiques
GINET, Zoologie
ASCH, Physique
MICHEL Pierre, Minéralogie
Mlle MAITROT, Physique
MM. GEVIN, Géologie générale
PONASSE, Mathématiques
d'INCAN, Physique C.S.U
LEFEBVRE, Mathématiques
PERNET, Mathématiques
CHERY, Physique
BERGEON, Physique C.S.U

Mlle GAUTHERON, Chimie biologique
MM. DESCOTES, Chimie organique
ERBEIA, Physique
Mme ERICSON, Physique générale
MM. LEMOIGNE, Botanique
MARTEL, Mécanique
MATHIEU, Mécanique des fluides
MICHEL Georges, Biochimie
PICARD Philippe, Mathématiques
LEBRETON, Biologie végétale
TOUSSET, Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM. DEMARCQ, Géologie générale
DAVID Jean, Biologie animale
FEUVRAIS, Physique-Electricité
SCHMITT, Physique C.P.E.M.
LAURENT, Chimie organique
ROT, Mathématiques
BETHOUX, Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS, Mathématiques
M. GUSAKOW, Physique
Mlle THOMAS, Chimie minérale
MM. AUBIN, Analyse numérique
BUCHWALTER, Mathématiques
BOUZON, Mathématiques C.S.U.

M. COSNIER, Psychophysiologie
Mlle LAMOURE, Biologie végétale
MM. PORTHAULT, Chimie C.S.U.
VALLET, Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU, Analyse numérique
ENAY, Géologie
BERTHET, Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN, Biologie animale
DELMAU, Physique
EL BAZ, Physique-Electricité
FONTANGES, Physiologie
HUET, Chimie C.P.E.M.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON, Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A la mémoire de mon Père

/ A mes Parents et plus particulièrement

à ma Mère

En témoignage de mon profond respect
et de ma reconnaissance affectueuse

A mes Frères et Soeurs

A Monsieur J. ROBIN
Maître de Conférences
à
l'Institut National des Sciences Appliquées
de Lyon

En témoignage de ma respectueuse gratitude

A Madame M. BRÉANT
Maître de Recherches
au
Centre National de la Recherche Scientifique

Qu'elle veuille bien trouver ici l'hommage
de ma très vive reconnaissance

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie industrielle et analytique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction de Monsieur J. ROBIN, Maître de Conférences et de Madame M. BRÉANT, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

A Monsieur ROBIN, je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Qu'il me soit permis de témoigner à Madame BRÉANT ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience dans la recherche et pour l'attention avec laquelle elle a guidé mon travail. Je la prie de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour les précieux enseignements qui ont contribué à ma formation de chercheur en électrochimie.

Monsieur le Professeur Marcel PRETTRE, Correspondant de l'Académie des Sciences, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., a bien voulu présider mon jury. Je le prie d'accepter l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je tiens à remercier très vivement Madame J. BADOZ-LAMBLING, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de participer à mon jury, ainsi que pour l'intérêt qu'elle n'a cessé de porter à mes recherches au fur et à mesure de leur avancement.

J'exprime enfin ma vive sympathie à tous mes camarades de laboratoire pour leur collaboration efficace et leur amitié profonde.

Je remercie également Madame M.T. ROUX pour son aide précieuse.

INTRODUCTION

En milieu aqueux, le mercure possède deux degrés d'oxydation et forme deux séries de composés.

- Les composés mercuriques contiennent l'ion Hg^{2+} qui a fortement tendance à donner des complexes ;

- Les composés mercureux contiennent le groupement bivalent $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ qui donne un grand nombre de composés peu solubles.

Les potentiels standards des couples $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ ne diffèrent que de 120 mV ; il en résulte que, même en milieu acide, 1 % des ions Hg_2^{2+} sont dismutés en ions Hg^{2+} et en mercure. Dès pH 3-4, cette dismutation devient totale par suite de la précipitation de HgO .

L'ensemble de ces propriétés peut être modifié par un changement de solvant. Ainsi dans l'éthanolamine ⁽¹⁾, l'éthylènediamine pure ⁽²⁾, le N-méthylacétamide ⁽³⁾, il y a inversion dans l'ordre des potentiels standards et l'oxydation du mercure conduit directement aux ions mercuriques.

On a également constaté que HgCl_2 et HgBr_2 dans l'éthanolamine, et HgCl_2 dans l'éthylènediamine pure n'étaient pas des complexes mais des composés totalement dissociés.

Nous nous sommes donc proposé de déterminer quelques propriétés des ions du mercure dans un autre solvant organique : le diméthylformamide.

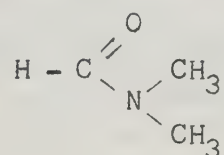
Après avoir rappelé dans un premier chapitre les caractéristiques du DMF, son influence sur les propriétés en solution et le principe des méthodes de travail, nous décrirons les techniques expérimentales utilisées ; nous exposerons, ensuite, les résultats relatifs au comportement des ions du mercure en milieu acide non complexant. Enfin, le dernier chapitre sera consacré aux propriétés des ions mercuriques dans quelques milieux complexants : chlorure, bromure, iodure, thiourée, thiocyanate et acide thioglycolique.

- CHAPITRE 1 -

GENERALITES

1.1. Le diméthylformamide ou DMF -

Le DMF, diméthylamide de l'acide formique, a pour formule :



C'est un liquide incolore, très fluide, pratiquement sans odeur lorsqu'il est pur.

Ses principales propriétés physiques sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous.

TABEAU I -

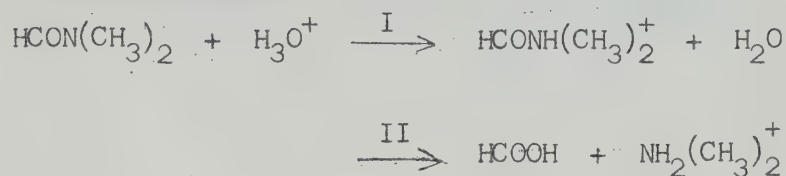
PROPRIETES PHYSIQUES DU DMF ⁽⁴⁾	
Poids moléculaire	73,09
Point d'ébullition à 760 mm Hg	153°C
Point de fusion	- 61°C
Densité à 25°C	0,945 g/cm ³
Viscosité à 25°C	0,802 cp
Constante diélectrique à 25°C	36,7
Tension de vapeur à 25°C	3,7 mm
Tension superficielle à 25°C	35,9 dyne/cm
Indice de réfraction à 25°C - raie D	1,4269
Moment dipolaire	3,82 debye
Chaleur de vaporisation	117 cal/g

Signalons, en outre, que ce solvant est relativement toxique ⁽⁵⁾.

La stabilité thermique du DMF se manifeste par le fait qu'il peut être distillé sans décomposition, sous pression normale. Toutefois, ce solvant très hygroscopique s'hydrolyse lentement à froid, plus

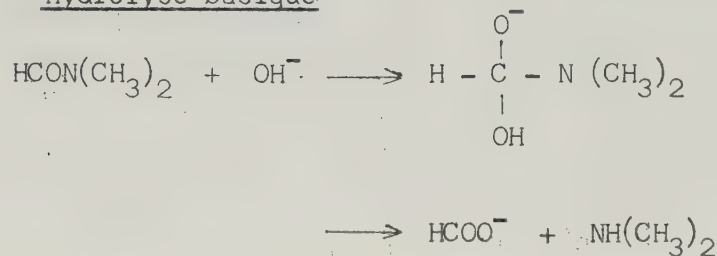
rapidement à chaud, en présence d'acide ou de base, pour donner l'acide formique et la diméthylamine. Les mécanismes suivants ont été proposés (6)

- hydrolyse acide



L'échange de protons (stade I) serait plus rapide que le stade II d'hydrolyse de l'ion amidonium.

- hydrolyse basique



Le premier stade d'attaque nucléophile est supposé le plus lent.

Des études potentiométrique (7) et conductimétrique (8) ont prouvé l'existence de l'équilibre :



mais le produit de dissociation ionique du solvant n'a pas encore été déterminé avec certitude.

Il a été prouvé, cependant, que le DMF est légèrement plus basique que l'eau (9) et nettement moins acide : ce solvant permet d'aller vers les milieux très alcalins mais la limitation n'a pas été mise en évidence.

Des échelles d'acidité de HAMMETT ont été déterminées dans le solvant pur et dans les mélanges eau-DMF (9) (10).

Les propriétés oxydo-réductrices dans le DMF ont fait l'objet de quelques publications (11) (12) (13) (14).

Enfin, un certain nombre de complexes ont été étudiés : ils sont tous plus stables dans le DMF que dans l'eau (tableau II).

TABLEAU II - Constantes de stabilité de quelques complexes étudiés dans le DMF et dans l'eau.

COMPLEXE	pK_{DMF}	$pK_{H_2O}^{(20)}$
AgI_2^-	18,1 (16)	11 - 15,7
I_3^-	7,35 (14)	~ 3
$In(SCN)^{2+}$	2,8 (17)	2,6
$In(SCN)_2^+$	4,6 (17)	3,6 - 4,0
$In(SCN)_3$	6 (17)	4,6 - 4,7
$In(SCN)_4^-$	6,6 (17)	4,8
$SnSCN^+$	2 (18)	1,2
$Sn(SCN)_2$	3,9 (18)	1,8
$Sn(SCN)_3^-$	4,7 (18)	1,7
$Th(SCN)^{3+}$	3,2 (19)	1,08
$Th(SCN)_3^+$	9,3 (19)	1,78

1.2. Influence du solvant sur les propriétés en solution -

Nous n'étudierons pas le problème dans son ensemble, celui-ci étant traité dans les ouvrages spécialisés (15). Nous nous limiterons donc à un bref résumé dont nous appliquerons les conclusions au cas du DMF.

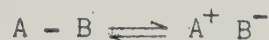
On désigne par solvatation, l'action du solvant sur un composé dissous, ion ou molécule. Cette action peut être faible et en particulier peut ne pas modifier les liaisons dans le composé, ce qui correspond à la simple mise en solution. L'équilibre de solvatation d'une molécule M dans un solvant S est :



Mais l'action du solvant peut aussi entraîner une ionisation puis une dissociation ionique. On appelle ionisation, l'action des molécules du solvant sur les liaisons qui unissent les éléments constitutifs du composé. Ainsi, le solvant S peut agir sur une molécule A - B à liaison covalente en fixant A ou B (réaction de solvolysse). Cette liaison particule-solvant modifie la liaison covalente A - B en la rendant partiellement ou même totalement ionique $A^+ B^-$. L'ionisation d'une molécule A - B par un solvant S est représentée par un équilibre :



ou plus simplement :



auquel on peut faire correspondre la constante de solvolysse :

$$K_s = \frac{|A - B|}{|A^+ B^-|}$$

Cette action ionisante du solvant dépend de son affinité chimique pour chacun des ions A^+ et B^- et ne peut, à l'heure actuelle, être déterminée que par l'expérience.

D'autre part, le pouvoir inducteur spécifique ou constante diélectrique ϵ du solvant peut agir sur la liberté relative des ions présents, ce qui correspond à une dissociation ionique :



ou plus simplement :



A cet équilibre correspond la constante de dissociation ionique :

$$K_D = \frac{|A^+| |B^-|}{|A^+ B^-|}$$

On peut alors définir une constante de dissociation globale de la molécule A-B :

$$K_C = \frac{|A^+| \cdot |B^-|}{|A-B| + |A^+ B^-|}$$

$$K_C = \frac{K_D}{1 + K_S}$$

Le composé solvaté $A^+ B^-$ est une paire d'ions dans la mesure où la liaison entre les ions solvatés A^+ et B^- est purement ionique. Dans ce cas, l'énergie de liaison est égale à l'énergie d'attraction entre les deux charges de signes contraires, et l'on montre que, dans un solvant de constante diélectrique ϵ , la constante de dissociation pK_D est fonction de $1/\epsilon$.

En réalité, la paire d'ions est un cas idéal, car il est rare que la liaison entre A et B soit purement ionique. Par suite, le composé est moins dissocié que la paire d'ions idéale correspondante : on a alors un complexe auquel on peut, en première approximation, appliquer les lois établies pour les paires d'ions.

Cependant, les équilibres mettant en jeu un ion et une molécule ne subissent pas l'influence de la constante diélectrique.

Par conséquent, la stabilité d'un complexe dépend d'une part et dans tous les cas, du pouvoir solvatant spécifique du solvant que l'on peut prévoir par l'expérience, et d'autre part et dans certains cas seulement, de son pouvoir dissociant fonction de $1/\epsilon$; ces deux facteurs peuvent agir dans le même sens ou en sens contraire.

Considérons maintenant le cas particulier du diméthylformamide.

C'est un solvant de constante diélectrique relativement élevée ($\epsilon = 36,7$ à 25°C) donc dissociant, ce qui se vérifie pratiquement (nous avons rassemblé dans le tableau III les valeurs, déterminées par conductimétrie, de constantes de dissociation de sels non complexes. C'est néanmoins un solvant moins dissociant que l'eau ($\epsilon = 80$ à 25°C). Cet abaissement de la constante diélectrique du milieu, s'il intervenait seul, aurait donc tendance à stabiliser les complexes.

TABLEAU III - Conductances équivalentes limites et constantes de dissociation de quelques électrolytes dans le DMF.

Sels	Λ° (mho)	K_C
HCl	79,3	$2,83 \cdot 10^{-4}$ (23) (*)
HBr	88,7	$1,70 \cdot 10^{-2}$ (24)
HClO ₄	acide fort	(9) (10)
LiCl	80,1	$2,70 \cdot 10^{-2}$ (25)
LiClO ₄	77,4	∞ (25)
NaBr	83,4	0,13 (26)
	78,6 à 20°C	(27)
	89,2 à 30°C	(27)
NaSCN	89,5	∞ (26)
NaClO ₄	82,2 (25) (26)	∞
NaNO ₃	87,2	$2,30 \cdot 10^{-2}$ (26)
KBr	84,4	0,27 (25)
	78,2 à 20°C (27)	
	90,1 à 30°C (27)	
KI	77,6 à 20°C (27)	
	88,3 à 30°C (27)	
KClO ₄	83,2	∞
KNO ₃	88,1 (26)	$4,30 \cdot 10^{-2}$

(*) Par études potentiométriques, TEZÉ et SCHAAL (7), puis BADOZ-LAMBLING et DEMANGE-GUERIN (9) (10) ont montré que HCl est un acide fort dans le DMF.

Mais il convient d'examiner également les propriétés solvatantes du DMF. Nous avons vu que ce solvant est légèrement plus basique que l'eau ; il fixerait donc un peu plus énergiquement les protons. De même, BOYER et IWAMOTO (²¹) ont montré que les ions Cu^+ et Cu^{2+} étaient plus fortement solvatés par le DMF que par l'eau. GOLUB et SAMOJLENKO (²²) ont observé le même phénomène dans le cas des ions Cd^{2+} , Sn^{2+} et In^{3+} . Il semble donc que le pouvoir solvatant du DMF ait tendance à diminuer la stabilité des complexes.

Les deux propriétés caractéristiques du solvant, pouvoir dissociant et pouvoir solvatant agiraient donc en sens inverse. En fait, l'abaissement de la constante diélectrique semblerait être le facteur prépondérant puisque tous les complexes étudiés dans le DMF sont plus stables dans ce solvant que dans l'eau (Tableau II).

1.3. Méthodes de travail -

Les méthodes d'analyse des réactions en solution utilisées actuellement au laboratoire sont la spectrophotométrie d'absorption et les méthodes électrochimiques.

La spectrophotométrie d'absorption n'est applicable qu'aux substances absorbantes ce qui n'était pas le cas des composés que nous avons étudiés. Nous nous sommes donc adressé aux méthodes électrochimiques et c'est à partir des courbes intensité-potentiel tracées dans le DMF que nous avons mis en évidence les propriétés des ions du mercure dans ce solvant.

L'étude des méthodes électrochimiques et de leur application à l'analyse des réactions en solution a fait l'objet de nombreux ouvrages (¹⁵) (²⁸) qu'il serait impossible de résumer ici. Nous rappellerons uniquement quelques caractéristiques essentielles des courbes intensité-potentiel.

Leur tracé est obtenu en enregistrant l'intensité du courant d'électrolyse qui circule dans la solution étudiée entre deux électrodes (une microélectrode indicatrice et une électrode auxiliaire) en fonction du potentiel de l'électrode indicatrice mesuré par rapport à une électrode de référence. Ceci est réalisé à l'aide d'un montage potentiocinétique à trois électrodes (voir 2.4.). L'électrode indicatrice peut être le siège

d'une réaction d'oxydation ; elle fonctionne alors comme anode et le courant qui la traverse est -par convention- positif ; si, au contraire, l'électrode fonctionne en cathode (elle est le siège d'une réduction) le courant est compté négativement.

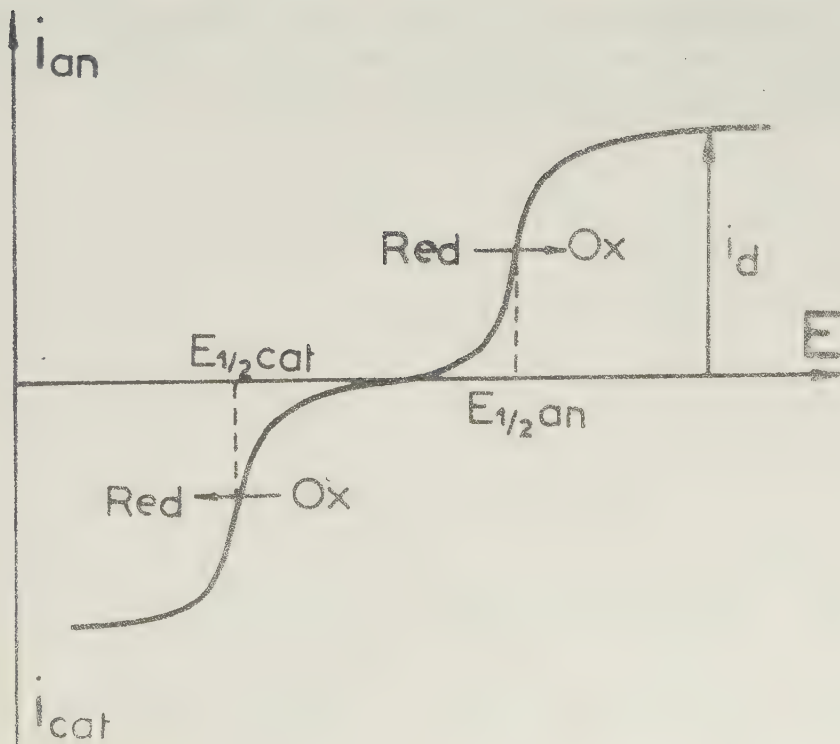
Lorsque certaines conditions expérimentales sont réalisées (présence d'électrolyte-support et existence d'un régime de diffusion stationnaire) la présence en solution d'un oxydant ou d'un réducteur se traduit, sur la courbe intensité-potentiel, par l'apparition d'une "vague" (figure 1) caractérisée par deux grandeurs :

- Le courant limite de diffusion i_d proportionnel à la concentration d'oxydant ou de réducteur en solution (ce qui permet les dosages).

- Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ mesuré lorsque $i = i_d/2$.

A une électrode, et dans un milieu donnés, cette grandeur est caractéristique de l'espèce chimique oxydée ou réduite à l'électrode indicatrice.

Figure 1 - Courbe $i = f(E)$



Si la valeur $E_{1/2 \text{ an}}$ correspondant à l'oxydation d'un réducteur est égale à la valeur $E_{1/2 \text{ cat}}$ qui caractérise la réduction de l'oxydant, le système rédox est dit "rapide" ; la valeur unique $E_{1/2}$ est alors très voisine du potentiel standard E° du couple Red/Ox que l'on peut ainsi déterminer avec une bonne approximation.

Inversement, dans le cas où $E_{1/2 \text{ an}}$ est différent de $E_{1/2 \text{ cat}}$, on dit avoir affaire à un système "lent".

On conçoit donc que les valeurs $E_{1/2}$ puissent caractériser les propriétés oxydo-réductrices des composés en solution : à un composé difficile à oxyder correspondra une valeur $E_{1/2 \text{ an}}$ élevée ; réciproquement, une valeur $E_{1/2 \text{ cat}}$ élevée caractérisera un composé facilement réductible.

Si l'on introduit en solution un réactif susceptible de complexer l'oxydant, celui-ci deviendra d'autant plus difficile à réduire que le complexe formé sera plus stable. Corrélativement, le réducteur s'oxydera plus facilement en milieu complexant. On observera donc un déplacement des vagues vers les potentiels négatifs, déplacement d'autant plus grand que le complexe sera plus stable.

Si le système rédox est rapide dans ce milieu complexant, un calcul développé au chapitre 4 conduit directement à la formule et à la constante de dissociation du ou des complexes formés.

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) M. GRALL, Thèse, Paris, 1964.
- (²) M. BIGOIS, J.C. TOULLER et B. TREMILLON, Bull. Soc. chim., 1965, p. 1847.
- (³) L.B. AGURTO-CID et M. MACHTINGER, Bull. Soc. chim., 1965, p. 1915.
- (⁴) E.I. DU PONT DE NEMOURS and Co., Grasselli Chemicals Dept., Publication n° A-3706, "DMF Product Information".
- (⁵) A. KUTZSCHE, Arzneimittel-Forsch, 1965, 15 (6), 618-24.
- (⁶) Mme S. LANGLOIS et A. BROCHE, Bull. Soc. chim., 1964, p. 812.
- (⁷) M. TÉZÉ et R. SCHAAL, Bull. Soc. chim., 1962, p. 1372.
- (⁸) R. Ch. PAUL, P.S. GURAYA et B.R. SREENATHAN, Ind. J. Chem., 1963, 1, 335.
- (⁹) Mmes J. BADOZ-LAMBLING et G. DEMANGE-GUERIN, Bull. Soc. chim., 1964, p. 1354.
- (¹⁰) Mmes J. BADOZ-LAMBLING et G. DEMANGE-GUERIN, Bull. Soc. chim., 1964, p. 3277.
- (¹¹) J.F. HINTON et H.M. TOMLINSON, Anal. Chem., 1961, 33 (11), 1502.
- (¹²) G. SNATZKE, Chem. Ber. (Dtsch.), 1961, 94, 729-34.
- (¹³) Z. HLADKY, Z. Chem., 1965, 5 (11), 424.
- (¹⁴) Mme C. SINICKI, Bull. Soc. chim., 1966, p. 194.
- (¹⁵) G. CHARLOT et B. TREMILLON, "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", Gauthier-Villars Ed., Paris, 1963.
- (¹⁶) H. CHATEAU et M.C. MONCET, J. Chim. Phys., 1963, 60, 1060.

- (17) A.M. GOLUB et V.M. SAMOJLENKO, Ukr. Khim. Zh., 1963, 29, 590-600.
- (18) A.M. GOLUB et V.M. SAMOJLENKO, Ukr. Khim. Zh., 1963, 29, 789-97.
- (19) A.M. GOLUB et V.A. KALIBABCHUK, Zh. Neorgan. Khim., 1966, 11, 3, 590-9.
- (20) L.G. SILLEN et A.E. MARTELL, "Stability constants of metal-ion complexes", Special Publication n° 17, The Chemical Society, Burlington House, London 196
- (21) K.W. BOYER et R.T. IWAMOTO, J. Electroanal. Chem., 1964, 7, (6), 458-63.
- (22) A.M. GOLUB et V.M. SAMOJLENKO, Zh. Neorgan. Khim., 1965, 10, 328.
- (23) A.B. THOMAS et E.G. ROCHOW, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 1843.
- (24) P.G. SEARS, R. WOLFORT et L.R. DAWSON, J. Electrochem. Soc., 1956, 103, 633.
- (25) J.E. PRUE et P.J. SHERRINGTON, Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 1795.
- (26) D.P. AMES et P.G. SEARS, J. Phys. Chem., 1955, 59, 16.
- (27) L.R. DAWSON et W.W. WARTON, J. Electrochem. Soc., 1960, 107, n° 8, 710-3.
- (28) G. CHARLOT, Mme J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, "Les réactions électrochimiques" Masson et Cie Ed., Paris, 1959.

- CHAPITRE 2 -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Produits et réactifs -

Nous avons utilisé successivement du DMF pur Prolabo et du DMF Merck pour synthèses. Le solvant Prolabo a dû être distillé sous vide et séché par passage sur tamis moléculaire Linde 4 Å de l'Union Carbide, tandis que le DMF Merck a pu être employé sans traitement préalable. La teneur en eau du solvant, initialement inférieure à 0,1 % s'élève à 1 % environ après addition des divers réactifs.

Deux électrolytes supports ont été utilisés : HClO_4 0,1 N et LiClO_4 0,1 M.

- l'acide perchlorique à 64,5 % est un produit pur distillé provenant de la Société Ugine-Kuhlmann.

- le perchlorate de lithium anhydre est fourni par la Frederick Smith Chemical Co.

Le mercure constituant l'électrode à gouttes est purifié selon le procédé suivant :

- décantation,
- brassage pendant quatre heures sous courant d'oxygène et filtration sur filtre à joint d'or (appareil Pleuger),
- traitement à HCl 2 N puis à HNO_3 2 N,
- lavage à l'eau distillée,
- séchage par H_2SO_4 concentré pur,
- distillation sous vide.

La solution aqueuse concentrée de perchlorate mercurique est obtenue par attaque de l'oxyde mercurique par l'acide perchlorique concentré.

Le chlorure de lithium, le bromure de sodium, l'iodure de potassium, le thiocyanate de potassium, l'acide thioglycolique, la soude et la pipéridine sont des produits Prolabo purs pour analyses.

La thiourée pure pour analyses a été fournie par les laboratoires Billault.

L'acétylacétonate de sodium a été préparé dans les laboratoires de chimie organique de l'INSA.

2.2. Electrode auxiliaire et électrodes indicatrices -

2.2.1. Electrode auxiliaire -

Elle doit être inattaquable. Nous avons utilisé un fil de platine de diamètre quelconque et de quelques millimètres de longueur scellé au bout d'un tube de verre. Le contact électrique est établi entre le platine et un conducteur en cuivre grâce à un joint de mercure à l'intérieur du tube en verre.

2.2.2. Electrodes indicatrices -

Nous avons utilisé une électrode à gouttes de mercure dans le cas de la polarographie et une électrode tournante de platine poli pour les études voltampérométriques.

L'électrode à gouttes de mercure est l'électrode la plus fréquemment utilisée en solution non agitée. Elle présente plusieurs avantages sur les autres types d'électrode :

- les résultats obtenus sont très reproductibles ;
- la surface du mercure est continuellement renouvelée ce qui évite la contamination de l'électrode ;
- la surtension pour la réduction des ions H^+ est très élevée, ce qui donne, en milieu acide, un domaine d'électroactivité étendu.

Elle a par contre certains inconvénients :

- elle ne permet pas d'atteindre des potentiels élevés puisque son fonctionnement est limité par l'oxydation du mercure lui-même ;
- elle donne des résultats limités en sensibilité par l'importance du courant résiduel et fournit des courbes intensité-potentiel présentant très souvent des maximums.

L'électrode de platine poli ⁽¹⁾ est constituée par un fil de platine de 0,8 mm de diamètre et d'environ 5 mm de long, scellé à l'extrémité d'un tube de verre de sorte que seule la section du fil soit au contact de la solution. Le contact électrique est établi ici aussi entre le platine et un conducteur en cuivre grâce à un joint de mercure à l'intérieur du tube de verre. Ce tube est fixé dans un moteur à axe creux permettant de lui imposer un mouvement de rotation sur lui-même à la vitesse constante de 600 tours par minute.

Cette électrode possède un gros avantage : elle permet d'explorer la zone des potentiels élevés.

En revanche, elle présente un certain nombre d'inconvénients :

- en milieu oxydant, la surface du platine se recouvre d'un film d'oxyde et l'électrolyse s'effectue non plus sur platine mais sur oxyde de platine ;
- en milieu réducteur, la nature de l'électrode évolue par suite du dépôt des métaux provenant de la réduction des cations en solution. En présence de protons, c'est l'hydrogène qui est adsorbé.

Un traitement soigné de l'électrode s'impose donc avant chaque tracé de courbe de façon à opérer dans des conditions toujours identiques. Nous avons régénéré la surface de l'électrode par traitement à l'acide nitrique concentré, rinçage à l'eau distillé puis polissage au papier émeri fin (3 x 0 ou 4 x 0). Dans ces conditions, les mesures sont suffisamment reproductibles.

2.3. Electrode de référence -

C'est une électrode dont le potentiel est invariable quelle que soit l'intensité du courant anodique ou cathodique qui la traverse.

Pratiquement, tout système rapide, dont les constituants peuvent être dissous à une concentration suffisante et dont les activités restent constantes, peut être utilisé comme référence ⁽²⁾. L'électrode doit être, de plus, stable et reproductible ⁽³⁾.

Enfin, il est préférable, lorsqu'on travaille en milieu non aqueux, de réaliser une électrode de référence dans le solvant utilisé plutôt que d'utiliser une électrode préparée en milieu aqueux. On évite ainsi, dans la mesure des potentiels, les erreurs dues au potentiel de jonction eau-solvant.

Certains utilisateurs du DMF ⁽⁴⁾ se sont contentés d'une nappe de mercure en guise de référence de potentiel.

Or GIVEN et PEOVER ⁽⁵⁾ ont fait remarquer que le potentiel de cette nappe n'est pas stable et varie avec la nature de l'électrolyte support. Ils ont donc préféré une électrode au calomel et au chlorure de lithium 2 N, préparée dans le DMF ⁽⁶⁾, mais ont signalé que le potentiel de cette électrode évoluait par suite de la dissolution du calomel dans le solvant.

TEZÉ et SCHAAL ⁽⁷⁾, au contraire, ont affirmé avoir obtenu des potentiels stables pendant plusieurs mois avec cette électrode au calomel ; ils avaient rejeté le système Ag/AgCl à cause de la solubilité trop élevée de AgCl dans le DMF.

Ces controverses nous ont incités à utiliser une électrode plus simple de réalisation et qui avait été proposée par GORMAN ⁽⁸⁾ dès 1958. Il s'agit du système Hg/Hg²⁺ constitué par une nappe de mercure en contact avec une solution de nitrate mercurique 0,1 M dans le DMF à 0,5 % d'eau environ.

La réversibilité de ce système a été vérifiée par Mmes DEMANGE-GUÉRIN et BADOZ-LAMBLING ⁽⁹⁾.

Nous avons préparé la solution d'ions métalliques 10⁻²M, appelée en bref solution "Electrolyse 10⁻²M", par oxydation électrochimique d'une nappe de mercure au contact d'une solution HClO₄ 0,1 N dans le DMF. L'électrolyse a été effectuée à courant constant (10 mA) à l'aide du potentiostat Soléa, type ASA 100-1 B, utilisé comme générateur d'intensité.

Afin d'éviter la diffusion des ions du mercure pendant l'électrolyse, nous avons séparé les deux compartiments de la cellule (figure 3)

Notre électrode est donc constituée selon le schéma suivant (figure 2)

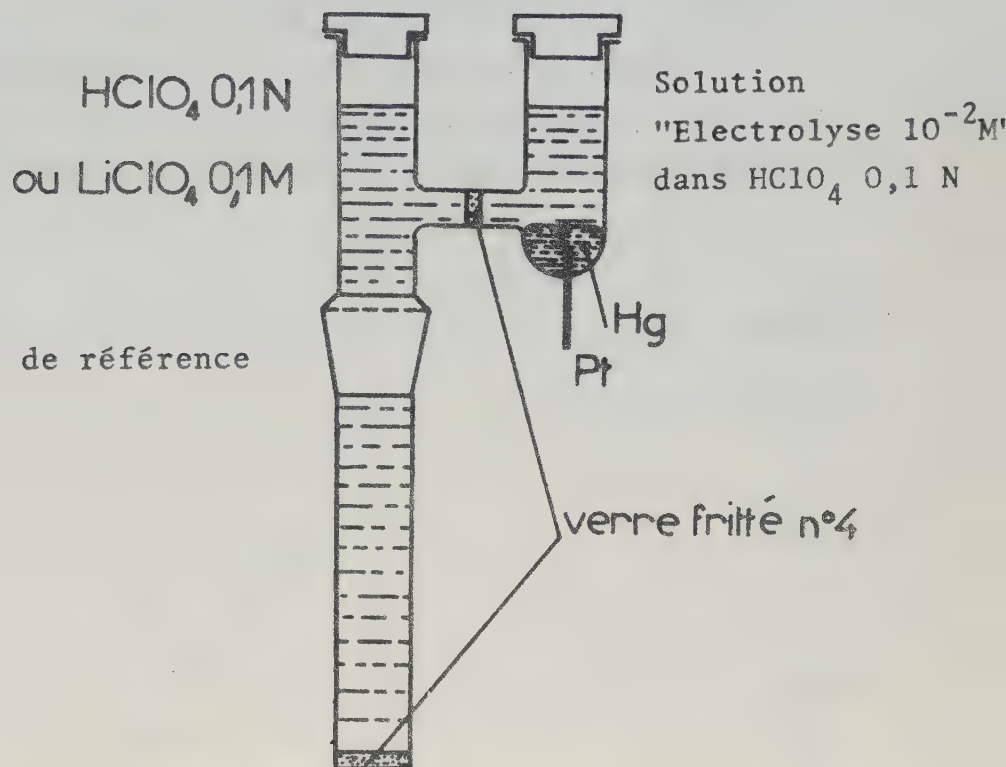


Figure 2 - Electrode de référence

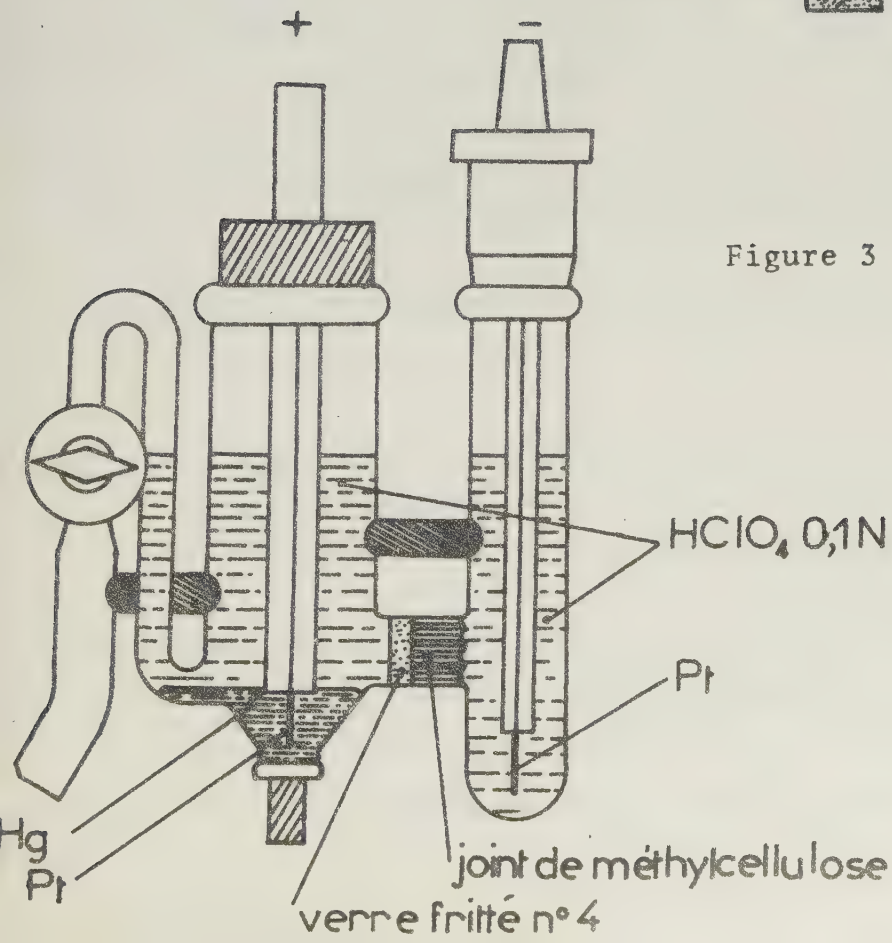


Figure 3 - Cellule d'électrolyse

par un joint de méthylcellulose gélifiée dans une solution de DMF saturée de perchlorate de tétraéthylammonium ⁽¹⁰⁾.

Bien que reproductible, à 0,5 mV près, cette électrode n'est pas stable non plus : son potentiel mesuré chaque jour par rapport à une électrode identique mais fraîchement préparée, décroît avec le temps ⁽¹¹⁾ selon la courbe figure 4.

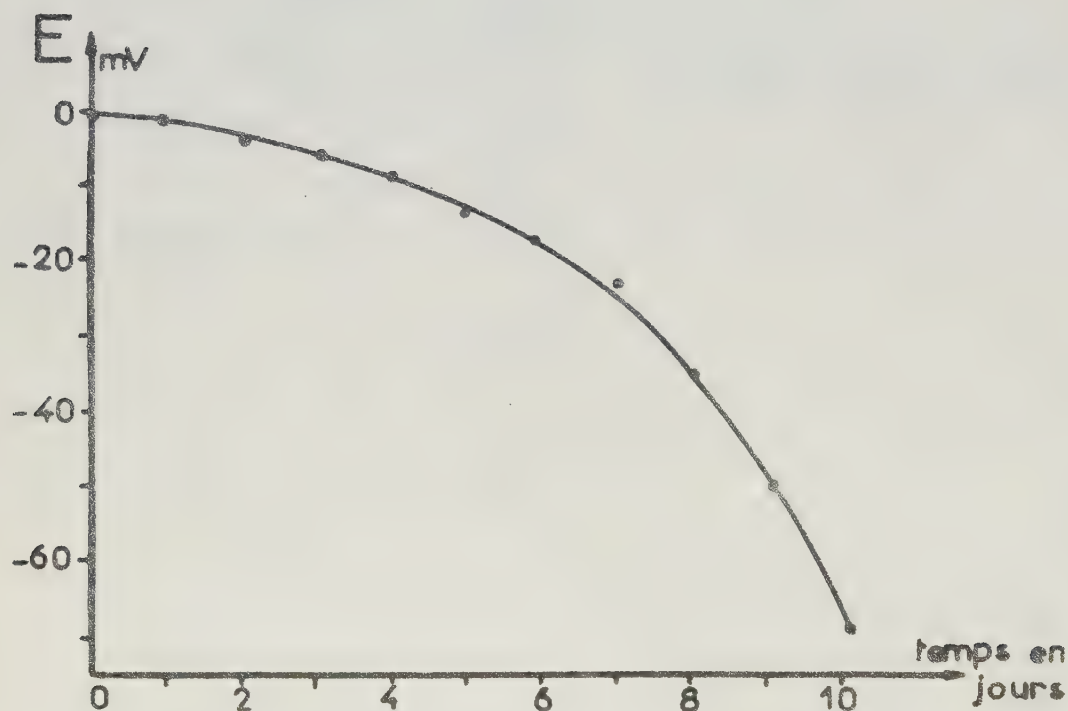


Figure 4 - Evolution de l'électrode de référence Hg/solution "Electrolyse" préparée dans le DMF Merck.

Ceci n'exclut pas son emploi comme référence de potentiel. En effet, l'examen de la figure 4 montre qu'il est possible de faire des mesures à 1 mV près à condition de renouveler chaque jour l'électrode.

Dans les cas où une précision de 10 mV est suffisante (électrolyses à potentiel contrôlé ⁽¹²⁾), on peut sans inconvénient utiliser la même électrode pendant quatre ou cinq jours.

Remarque : Toutes les valeurs de potentiel indiquées dans notre étude seront mesurées par rapport à cette électrode.

A l'heure actuelle, il semble bien que l'électrode récemment proposée par KUMAR et PANTONY (¹⁰) présente toutes les conditions exigées d'une référence de potentiel.

Cette électrode est constituée comme suit :

Ag/AgCl/solution saturée de AgCl et de KCl afin d'éviter la dissolution de AgCl sous forme de complexes supérieurs. Elle peut être reliée à la solution étudiée par un pont rempli du gel décrit plus haut.

La différence de potentiel entre cette électrode et celle que nous avons utilisée est de 570 ± 5 mV.

2.4. Tracé des courbes intensité-potentiel -

Dans les conditions où nous avons opéré, le montage polarographique usuel ne comportant que deux électrodes (une indicatrice, une référence servant d'électrode auxiliaire) ne peut convenir pour les deux raisons suivantes :

1) l'électrode de référence que nous employons étant du premier genre (M/M^{n+}) il n'est pas possible de l'utiliser pour le passage du courant sous peine d'en faire varier le potentiel.

2) la résistivité des solutions dans le DMF étant relativement élevée, la chute ohmique est importante entre les électrodes servant au passage du courant et il est absolument nécessaire de séparer le circuit de mesure du potentiel et le circuit d'électrolyse.

Nous avons donc utilisé un polarographe Soléa à trois électrodes équipé d'un potentiostat PRT 500 LC. Ce dispositif électronique module constamment le courant d'électrolyse de façon à maintenir la tension de l'électrode indicatrice (par rapport à la référence) égale à la valeur de consigne affichée par le potentiomètre "pilote" de l'appareil. Cette valeur peut soit être constante (montage potentiostatique), soit varier dans le temps selon une loi quelconque (montage potentiocinétique).

L'intensité du courant est enregistrée automatiquement, après amortissement des oscillations dues à la périodicité des gouttes de mercure dans le cas de la polarographie classique, à l'aide d'un microampèremètre enregistreur Graphispot Sefram type GRSO, permettant de mesurer des intensités de courant de 0,25 à 1000 μ A.

Dans le montage potentiocinétique, le tambour d'entraînement du papier enregistreur est directement relié au potentiomètre "pilote" du potentiostat. La tension de l'électrode indicatrice varie donc linéairement en fonction du temps, si bien que la courbe obtenue représente directement les variations de l'intensité du courant d'électrolyse en fonction du potentiel de l'électrode indicatrice : $i = f(E)$.

La cellule de mesure est en verre Pyrex à double enveloppe. Une pompe pour liquides Prolabo assure une circulation d'eau (en circuit fermé) entre cette enveloppe et le bain d'un thermostat. La température dans la cellule est ainsi maintenue constante à 0,2 degré près.

Le couvercle rodé de la cellule comporte cinq orifices également rodés destinés au passage des électrodes, au barbotage d'azote et à l'introduction des produits.

Les solutions sont dégazées par de l'azote pur et sec avant chaque mesure et le courant d'azote est maintenu au-dessus de la solution pendant le tracé des courbes intensité-potentiel. Cette précaution est rendue indispensable par le fait que l'oxygène est électroactif aussi bien sur électrode de platine poli que sur électrode à gouttes de mercure.

2.5. Mesures de pH -

Les mesures de pH ont été effectuées avec un millivoltmètre Soléa type TS 4 ou U 8.

L'électrode de référence est constituée par le système Hg/solution "Electrolyse 10^{-2} M " précédemment décrit.

L'électrode indicatrice est une électrode de verre Soléa à remplissage de DMF. Le fonctionnement de cette électrode a été étudié par Mmes DEMANGE et BADOZ (⁹) qui ont montré que la pente de la droite $\log [HS^+] = f(E)$ était égale à 60 mV.

L'origine de l'échelle de pH correspond à une solution normale d'acide fort ($[HS^+] = 1$).

Toutes nos mesures étant effectuées à force ionique 0,1, nous avons étalonné le millivoltmètre à pH 1 en solution $HClO_4$ 0,1 N.

Nous avons utilisé comme réactif titrant la soude en milieu alcoolique (le produit est insoluble dans le DMF), la pipéridine ou l'acétyl-acétonate de sodium en solution dans le DMF.

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) J.P. BILLON, J. Electroanal. Chem., 1960, 1, 486-501.
- (²) G. CHARLOT, Mme J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, "Les réactions électrochimiques" Masson et Cie Ed., Paris, 1959, pp. 147 et 348.
- (³) G. KERN et Mme O. BLOCH, C.R. Acad. Sc., Paris, 1964, 258, 5431.
- (⁴) G.H. BROWN et R. Al URFALI, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 2113-15.
- (⁵) P.H. GIVEN et M.E. PEOVER, J. Chem. Soc., 1959, p. 1602.
- (⁶) P.H. GIVEN et M.E. PEOVER, Nature, 1958, 182, 1226.
- (⁷) M. TÉZÉ et R. SCHAAL, Bull. Soc. chim., 1962, p. 1372.
- (⁸) J.K. GORMAN, Thèse, Univ. Mic., 58-7254 ; Dissert. Abstr., 1959, 19, 1930-1.
- (⁹) Mmes G. DEMANGE-GUÉRIN et BADOZ-LAMBLING, Bull. Soc. chim., 1964, p. 3277.
- (¹⁰) G.P. KUMAR et D.A. PANTONY, "Polarography 1964, Proceedings of the third International Congress, Southampton", G.J. HILLS, London, MacMillan, 1966, Vol. 2, p. 1061-75.
- (¹¹) Mme M. BRÉANT et NGUYEN VAN KIET, Bull. Soc. chim., 1965, p. 3638.
- (¹²) D. MAKULA, Mme M. BRÉANT et R. GELIN, C.R. Acad. Sc., Paris, 1965, 260, 5767.

- CHAPITRE 3 -

PROPRIETES DES IONS MERCUREUX ET MERCURIQUES EN MILIEU NON COMPLEXANT

3.1. Introduction bibliographique -

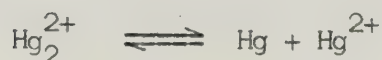
3.1.1. Rappel des propriétés chimiques et électrochimiques en milieu aqueux -

En solution dans l'eau, le mercure existe sous forme d'ions mercurieux Hg_2^{2+} ou d'ions mercuriques Hg^{2+} . En raison du peu d'écart entre les potentiels standards ⁽¹⁾ des deux systèmes :

$$\text{Hg}/\text{Hg(I)} \quad + 0,790 \text{ V}$$

$$\text{Hg(I)}/\text{Hg(II)} \quad + 0,910 \text{ V}$$

une solution de mercure(I) se dismute toujours partiellement ⁽²⁾ selon l'équilibre :



auquel correspond la constante de dissociation $K = \left| \text{Hg}^{2+} \right| / \left| \text{Hg}_2^{2+} \right|$

Dès 1898, OGG ⁽³⁾ étudie cette réaction en agitant une solution de nitrate mercurique avec du mercure. Il montre que l'équilibre est atteint instantanément et détermine une valeur moyenne de pK égale à 2,08.

En 1927, CARTER et ROBINSON ⁽⁴⁾ calculent une valeur de pK égale à 1,91 à partir du potentiel normal du système $\text{Hg}/\text{Hg(I)}$ et du potentiel d'oxydoréduction du couple mercurieux-mercurique à une électrode de platine.

Par la suite, KOLTHOFF et MILLER ⁽⁵⁾ en déduisent que l'oxydation électrochimique du mercure en milieu non complexant donne une solution contenant environ 1 % d'ions mercuriques et 99 % d'ions mercurieux. Puis ils expliquent ⁽⁶⁾ pourquoi les vagues de réduction polarographique des sels mercurieux et mercuriques sont pratiquement identiques : au contact du mercure de l'électrode, les ions Hg_2^{2+} sont réduits quantitativement en ions Hg_2^{2+} et le potentiel d'équilibre à courant nul est toujours celui du couple $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$. En revanche, la réduction des ions mercuriques à une électrode de

platine donne deux vagues successives ⁽⁷⁾ : la première correspondrait à la réduction de Hg^{2+} en Hg_2^{2+} , la deuxième à celle de Hg_2^{2+} en Hg .

3.1.2. Propriétés chimiques et électrochimiques des ions du mercure dans le DMF -

A notre connaissance, aucune étude quantitative n'a été faite en milieu non complexant. Du point de vue qualitatif, GORMAN ⁽⁸⁾ signale que le nitrate mercurique est soluble dans le DMF mais que les solutions obtenues ne sont pas stables : il observe au bout de plusieurs semaines, la formation de gouttelettes de mercure dans la solution, et attribue ce phénomène à la réduction des ions Hg^{2+} , oxydants moyennement forts, "par le DMF lui-même".

Le même auteur met en évidence la dismutation totale des ions mercurieux, mais uniquement en présence de chlorures. Le problème ne semble pas avoir été abordé en milieu non complexant.

Enfin, il convient de signaler l'étude de GIVEN et PEOVER ⁽⁹⁾ qui calculent, dans le DMF, des constantes de dissociation de complexes mercuriques en faisant état de "la différence de 60 mV qui existe entre les potentiels standards des couples $\text{Hg}/\text{Hg(I)}$ et $\text{Hg(I)}/\text{Hg(II)}$ " ; mais il semble en fait que ces auteurs aient simplement considéré que le mercure se comportait dans le DMF comme dans l'eau.

C'est cette hypothèse que nous nous sommes proposé de confirmer ou d'infirmer.

3.2. Existence des ions mercurieux dans le DMF -

Le nitrate mercurieux est soluble dans le DMF, et, après dilution aqueuse, la solution présente, à une électrode de platine poli, la vague caractéristique de l'oxydation du mercure (I) en mercure (II). Ceci écarte l'hypothèse d'une dismutation totale et rapide des ions mercurieux dans le DMF. La solution, limpide au départ, laisse déposer, au bout de plusieurs jours, une poudre grise qui se rassemble en gouttelettes de mercure. On peut

attribuer ce phénomène soit à la dismutation des ions mercureux en ions mercuriques et mercure, soit à leur réduction par le DMF selon la réaction suggérée par GORMAN ⁽⁸⁾ dans le cas des solutions mercuriques. Les expériences qui suivent ont donc été conduites rapidement sur des solutions fraîchement préparées.

Le tracé des courbes intensité-potentiel d'une solution de nitrate mercureux en milieu HClO_4 0,1 N montre qu'à une électrode de mercure le système $\text{Hg}/\text{Hg(I)}$ est un système rapide (figure 5). Son potentiel d'équilibre varie en fonction de la concentration des ions mercureux dans le solvant, selon une droite de pente 0,029 V./un. log. (figure 6). Ceci nous conduit à écrire la loi de NERNST sous la forme :

$$E = E_{01}^{\circ} + \frac{0,058}{2} \log |\text{Hg(I)}|$$

et ne peut correspondre qu'à la réaction d'oxydation :



L'ion mercureux existe donc, dans le DMF comme dans l'eau, sous la forme du dimère $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$.

3.3. Détermination des potentiels standards -

L'existence des ions Hg_2^{2+} dans le DMF implique que le potentiel standard E_{01}° du couple $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ soit inférieur au potentiel standard E_{12}° du couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$. L'écart entre les deux potentiels détermine le domaine d'existence des ions mercureux. Nous avons donc essayé d'atteindre les valeurs E_{01}° et E_{12}° par différentes méthodes.

3.3.1. Méthode polarographique -

Nous avons indiqué que le système $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ était un système rapide et que le potentiel à courant nul avait pour expression :

$$E = E_{01}^{\circ} + 0,029 \log |\text{Hg}_2^{2+}|$$

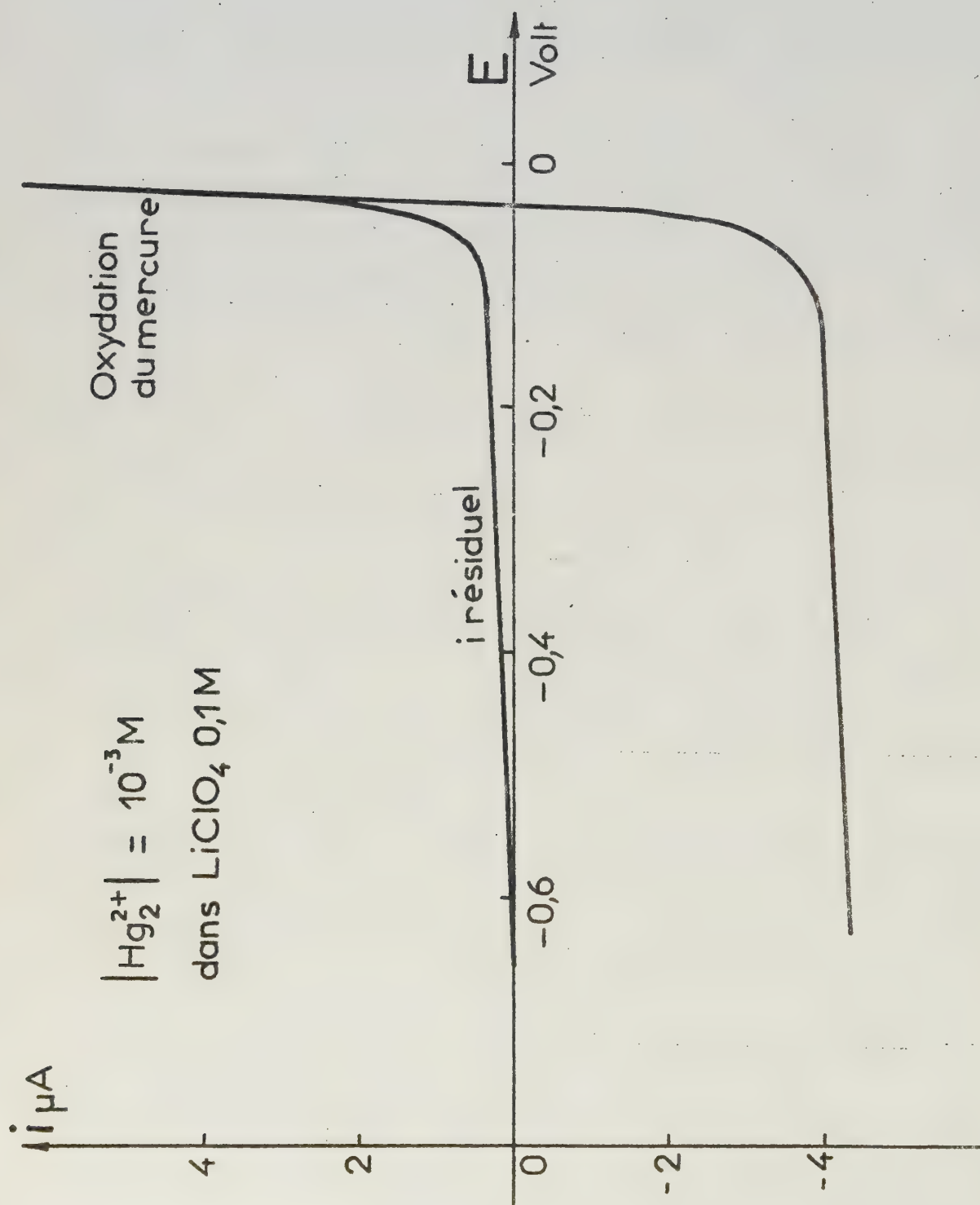


Figure 5 - Rapidité du système Hg/Hg(I)

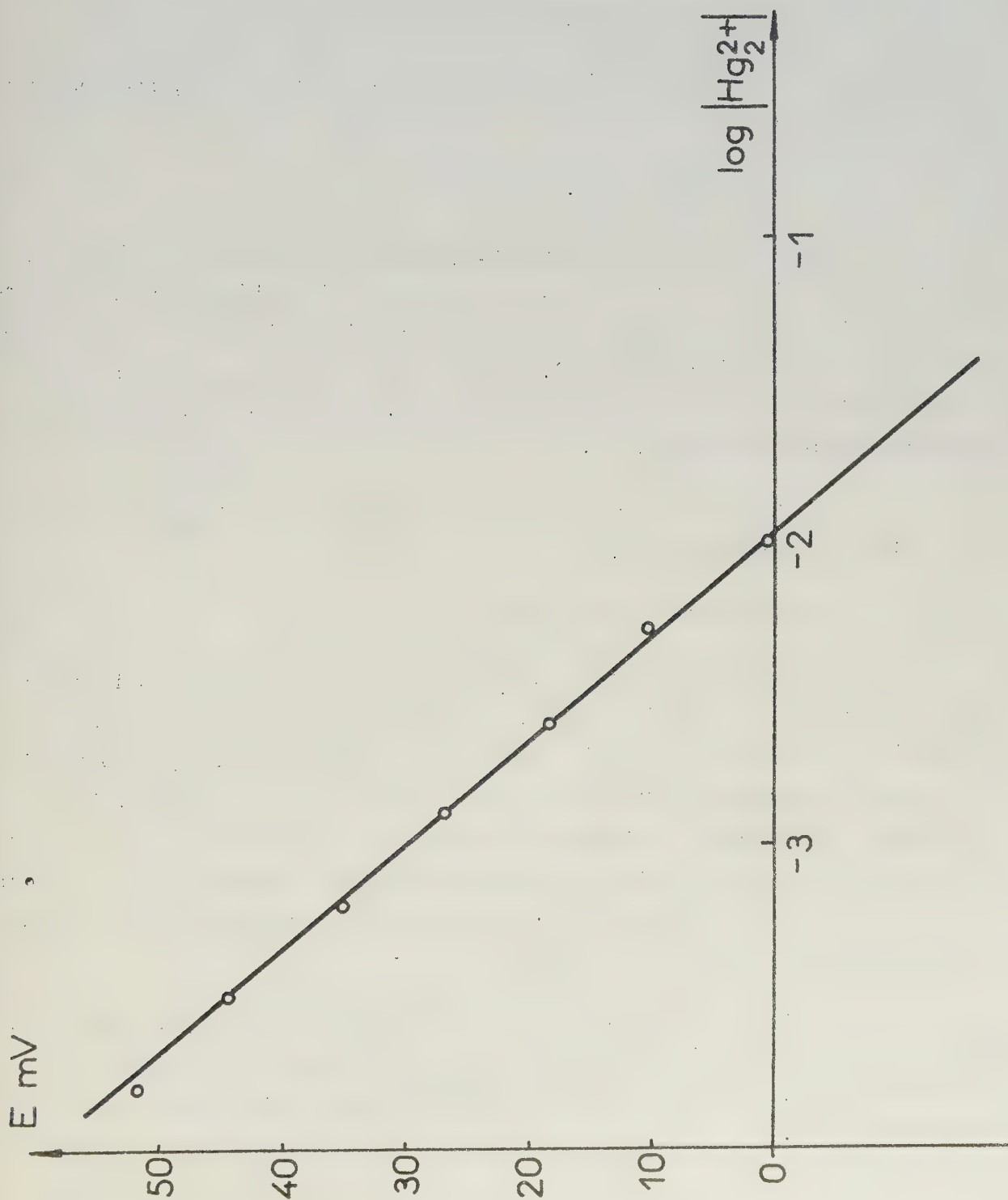


Figure 6 - Vérification de la loi de NERNST pour le système $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$

En introduisant deux valeurs correspondantes de E et Hg_2^{2+} dans l'équation, nous calculons :

$$E_{01}^0 = 0,058 \text{ V}$$

Les valeurs de potentiel étant reproductibles à 5 mV près, nous obtenons finalement :

$$E_{01}^0 = 0,058 \pm 0,005 \text{ V}$$

A une électrode de mercure, le système Hg/Hg^{2+} est également un système rapide mais on constate que son potentiel d'équilibre est le même que celui du système $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$, aux erreurs d'expériences près. Il est probable que ce phénomène est dû, comme dans l'eau, à la réduction des ions mercuriques par le mercure de l'électrode. La méthode ne permet donc pas d'atteindre la valeur E_{12}^0 .

L'examen des vagues de réduction polarographique appelle un certain nombre de remarques.

a) suppression des maximums

Les vagues de réduction des ions mercuriques et des ions mercurieux présentent, au début du palier de diffusion, de notables anomalies (figure 7), couramment désignées sous le nom de "maximums polarographiques". On trouve dans les ouvrages spécialisés, l'interprétation générale de ce phénomène perturbateur : alors que le courant de diffusion est dû au transport des espèces électroactives perpendiculairement à l'interface mercure-solution (diffusion sphérique), les maximums seraient dus à des mouvements tangentiels à la surface de la goutte (¹).

En général les maximums peuvent être supprimés par addition de très petites quantités de substances qui sont adsorbées à la surface de l'électrode. Une trop grande concentration de "suppresseur" abaisse le courant-limite.

Nous avons essayé vainement de supprimer les maximums des vagues de réduction des ions du mercure avec les substances utilisées en milieu aqueux (gélatine, méthylcellulose, rouge de méthyle etc...) ainsi qu'avec le triton X-100 employé par GORMAN ⁽⁸⁾ dans le DMF. Le seul produit qui nous ait donné satisfaction est le "Tiron" ($C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2 \cdot H_2O$) à une concentration de l'ordre de 0,0005 % (figure 7).

b) influence de la température

Une élévation de température augmente toutes les vitesses, aussi bien les vitesses des réactions électrochimiques que celles de diffusion. En milieu aqueux, on observe une augmentation des coefficients de diffusion de 1 à 4 % par degré ⁽¹⁾.

Nous avons suivi à potentiel constant (-0,5 V) la variation de l'intensité du courant de diffusion i_d de la vague de réduction polarographique des ions Hg^{2+} et constaté une augmentation linéaire voisine de 1 % par degré (figure 8).

c) influence de la nature du milieu

En milieu perchlorate de lithium, le palier de diffusion est normalement atteint après le maximum polarographique (figure 7), alors qu'en milieu acide perchlorique, on observe fréquemment un deuxième maximum se situant vers -0,550 V (figure 9). Le Tiron, qui supprime le premier maximum, est sans influence sur le deuxième.

De plus, les vagues obtenues en milieu acide ne sont pas très reproductibles, ce qui exclut toute possibilité de dosage polarographique précis dans ce milieu.

3.3.2. Méthode voltampérométrique -

A une électrode de platine poli, on peut espérer différencier les ions mercurieux et mercuriques et, si le système Hg_2^{2+} / Hg^{2+} est rapide, déterminer son potentiel standard comme l'ont fait CARTER et ROBINSON ⁽⁴⁾ en milieu aqueux.

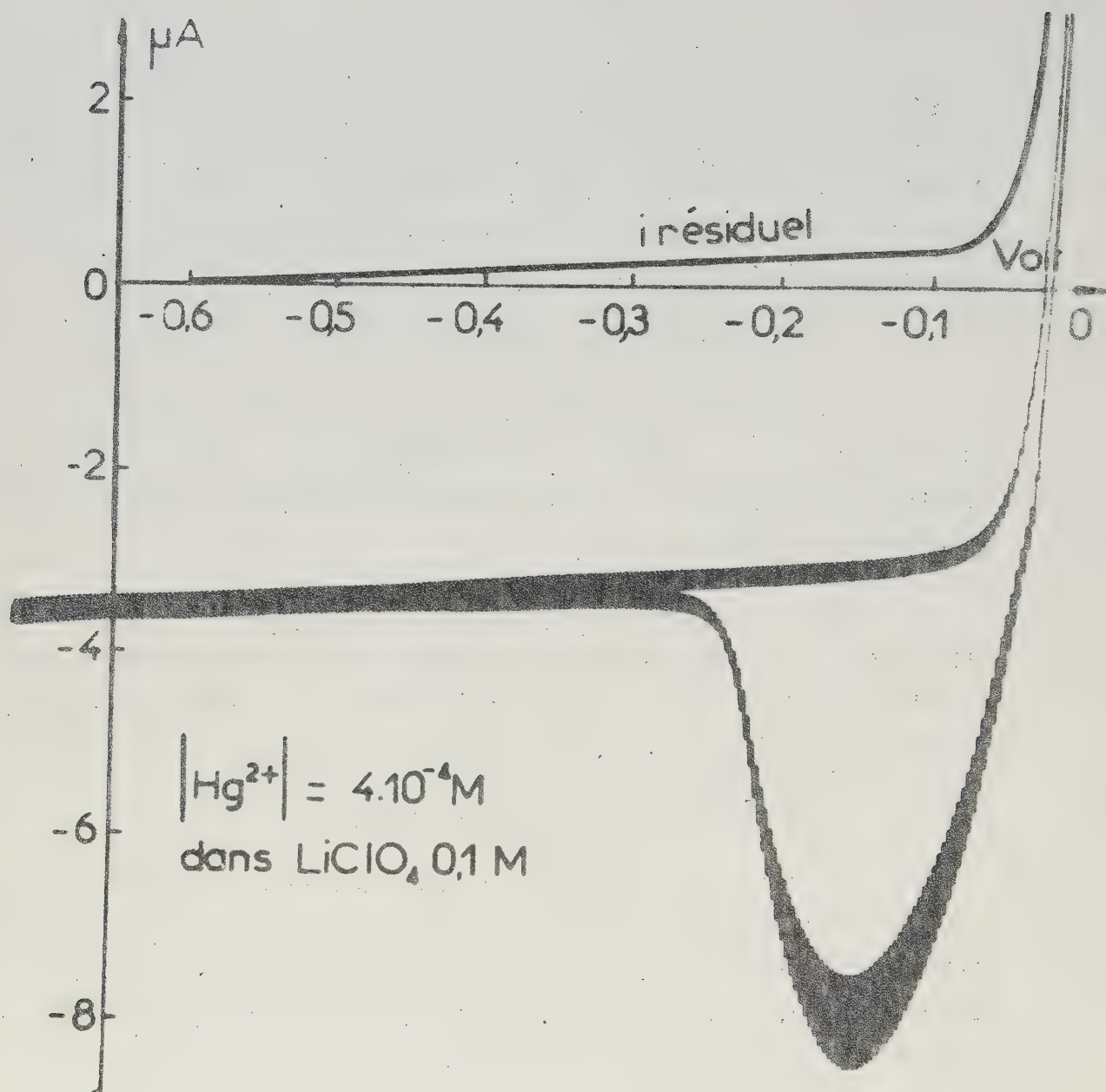


Figure 7 - Suppression du maximum polarographique

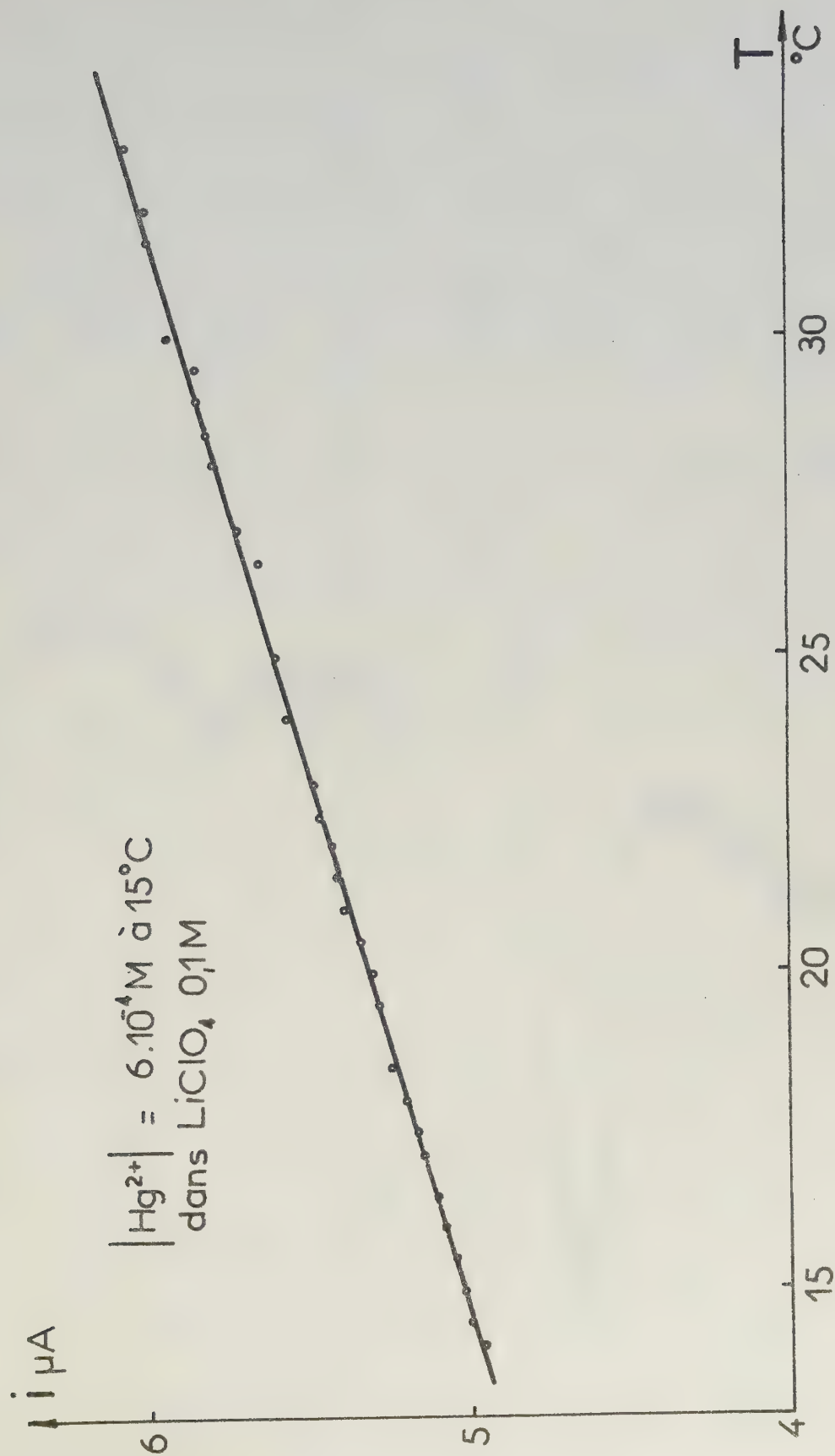


Figure 8 - Influence de la température sur l'intensité du courant de diffusion polarographique des ions Hg^{2+}

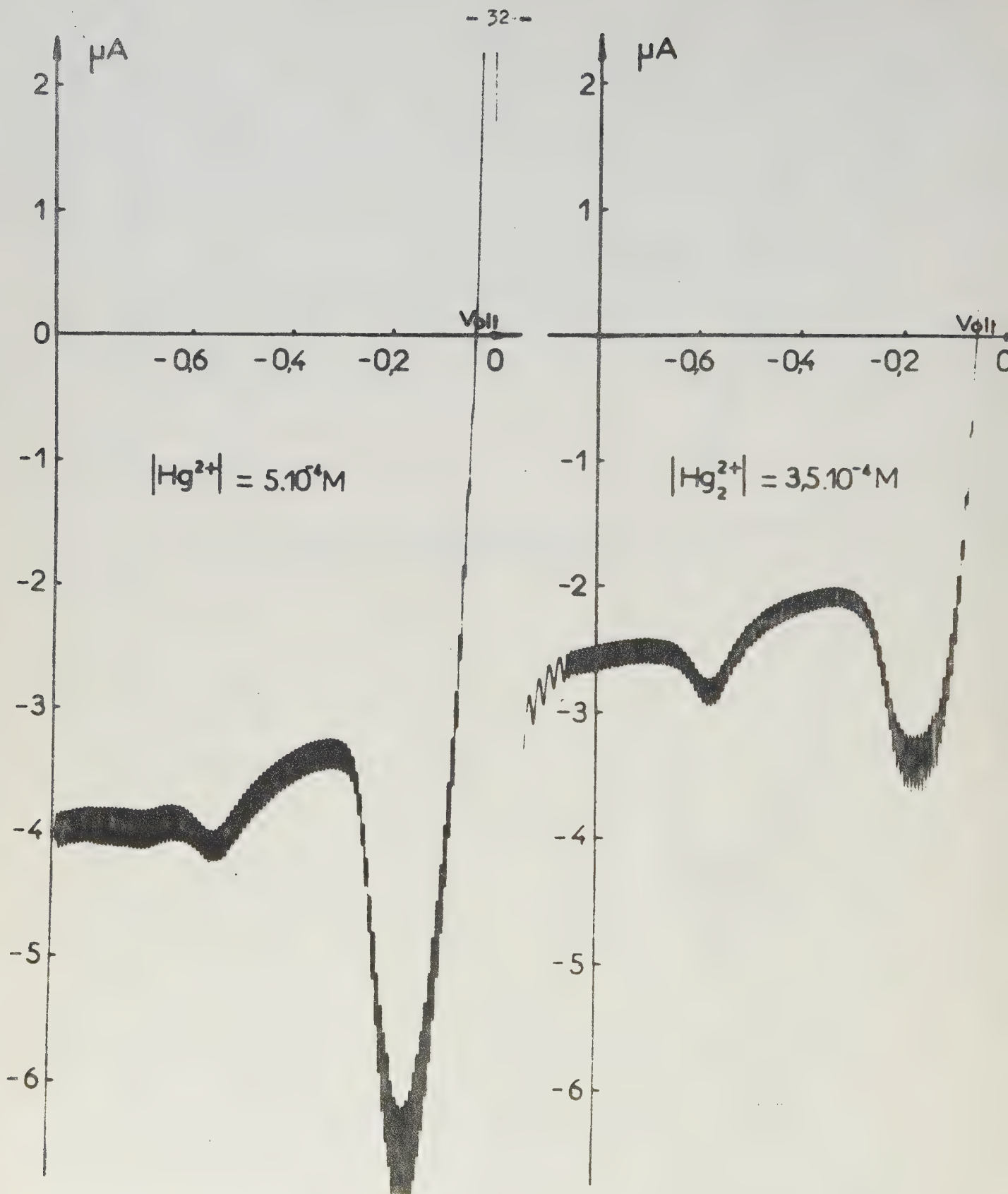
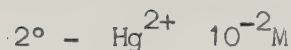
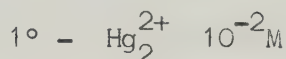


Figure 9 - Maximums polarographiques en milieu acide dans le DMF

L'inconvénient majeur de cette étude réside dans le dépôt du mercure provenant de la réduction de ses ions sur l'électrode de platine. Celle-ci devient alors une électrode de mercure, et les courbes cathodiques obtenues sont identiques aux polarogrammes précédemment tracés. Un traitement particulièrement soigné de l'électrode s'impose donc avant chaque expérience.

Nous avons étudié les solutions suivantes, préparées dans le DMF en milieu HClO_4 0,1 N :



Bien que les mesures aient été faites à température constante, $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, les valeurs du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ obtenues sont peu reproductibles (tableau IV).

TABLEAU IV - Potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ des courbes de réduction des ions du mercure dans le DMF à une électrode de platine poli.

Solutions étudiées	$E_{1/2}$ expérimental en volt		
		+ 1 % d'eau	+ 2 % d'eau
Hg_2^{2+} 10^{-2}M	$- 0,220 \pm 0,020$	- 0,170	- 0,140
Hg^{2+} 10^{-2}M	$- 0,310 \pm 0,020$	- 0,220	- 0,170
Hg_2^{2+} + Hg^{2+}	$- 0,240 \pm 0,020$		

Nous constatons (figure 10) qu'à une électrode de platine poli, en milieu acide dans le DMF :

a) Les ions mercureux sont réduits à un potentiel (-0,22 V) très inférieur au potentiel d'oxydation du mercure. Le système $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ est donc un système lent.

b) Les ions mercureux ne donnent pas de vague d'oxydation et les ions mercuriques donnent une seule vague de réduction située à un potentiel inférieur à celui correspondant à la réduction des ions mercureux en mercure (la réduction du mercure (II) se fait alors directement en mercure métallique). Le système $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ est donc également un système lent et la méthode ne permet pas d'atteindre la valeur E_{12}^0 .

c) La courbe intensité-potentiel de réduction relative au mélange d'ions mercureux et mercuriques comporte une seule vague de réduction voisine de celle des ions mercureux.

Remarques sur l'influence de l'eau -

a) Nous avons observé un déplacement des courbes intensité-potentiel cathodiques vers les potentiels positifs en fonction de la teneur en eau présente dans les solutions étudiées. Ce déplacement est plus accentué pour les ions mercuriques que pour les ions mercureux ce qui conduit logiquement, en milieu aqueux, à la disposition normale des vagues, observée par NAGAI et TSUMURO (7).

b) Au fur et à mesure qu'augmente la teneur en eau du milieu, on voit apparaître de plus en plus nettement la vague d'oxydation des ions Hg_2^{2+} en ions Hg^{2+} (figure 11).

3.3.3. Oxydation électrochimique du mercure -

La solution obtenue par oxydation électrochimique du mercure en milieu HClO_4 0,1 N donne, à une électrode de platine poli, une courbe intensité-potentiel cathodique analogue à celle du mélange des ions $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg}^{2+}$

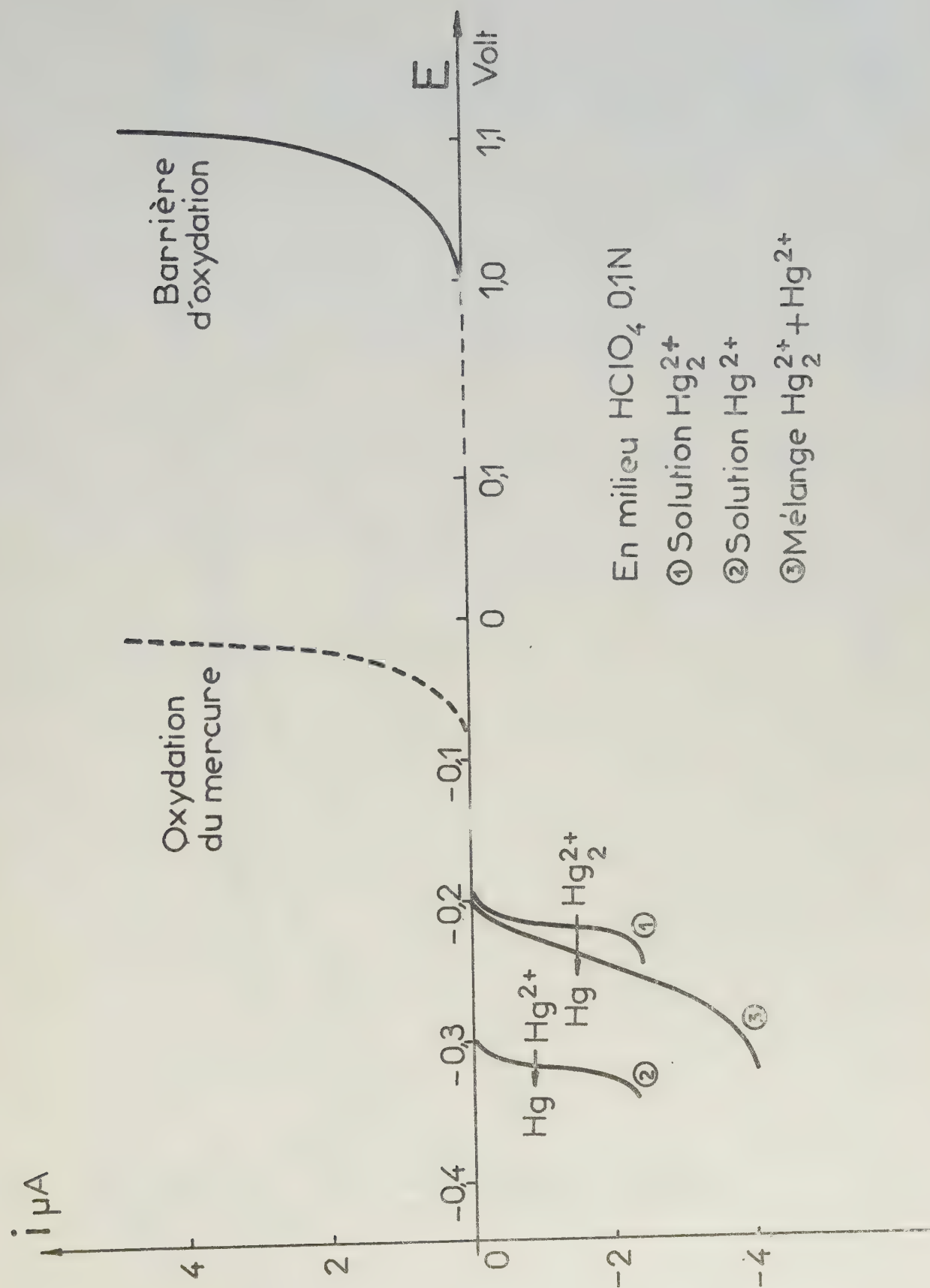


Figure 10 - Réduction des ions du mercure à une électrode de platine poli dans le DMF

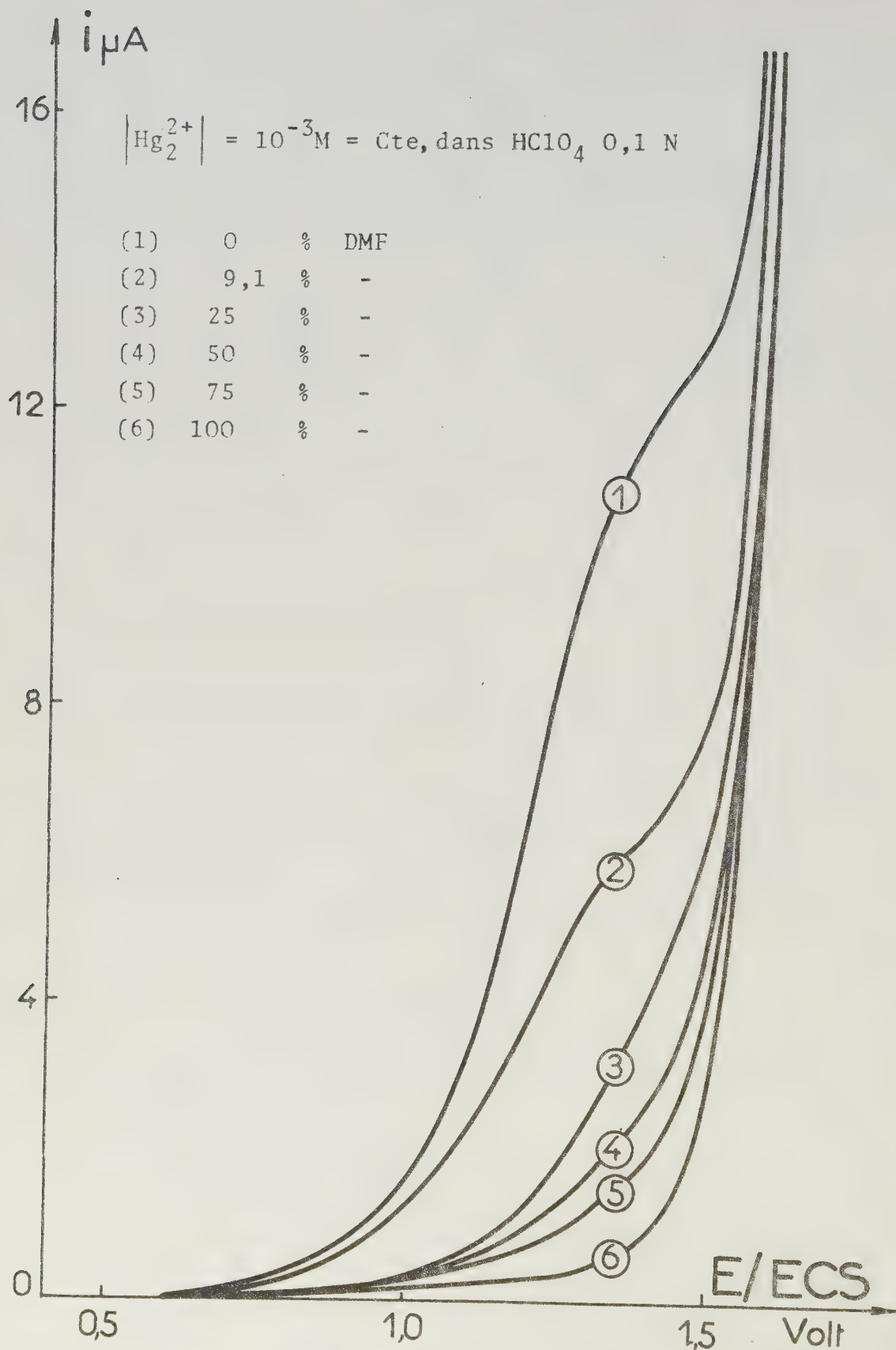


Figure 11 - Vagues d'oxydation des ions Hg_2^{2+} en ions Hg^{2+} à une électrode de platine poli dans les mélanges eau-DMF

Ceci nous a suggéré une troisième méthode de détermination de E_{12}° .

Nous avons constaté, en effet, que les systèmes $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ et Hg/Hg^{2+} étaient rapides à une électrode de mercure. Si donc l'oxydation du mercure conduit au mélange $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg}^{2+}$, on peut écrire le potentiel correspondant à cette réaction aussi bien sous la forme :

$$E = E_{01}^{\circ} + 0,029 \log \left| \text{Hg}_2^{2+} \right|$$

que sous la forme :

$$E = E_{02}^{\circ} + 0,029 \log \left| \text{Hg}^{2+} \right|$$

Ce qui donne :

$$E_{02}^{\circ} - E_{01}^{\circ} = 0,029 \log \left(\left| \text{Hg}_2^{2+} \right| / \left| \text{Hg}^{2+} \right| \right)$$

et comme, par définition, $2 E_{02}^{\circ} = E_{01}^{\circ} + E_{12}^{\circ}$, il vient :

$$E_{12}^{\circ} - E_{01}^{\circ} = 0,058 \log \left(\left| \text{Hg}_2^{2+} \right| / \left| \text{Hg}^{2+} \right| \right)$$

d'où E_{12}° puisque nous connaissons E_{01}° .

Le problème revient alors à déterminer les concentrations $\left| \text{Hg}_2^{2+} \right|$ et $\left| \text{Hg}^{2+} \right|$ dans les solutions obtenues par oxydation électrochimique du mercure. Or, nous avons constaté que dans le DMF, les solutions mercureuses ne donnaient pas de vague d'oxydation à une électrode de platine et qu'en milieu acide, les vagues de réduction polarographiques des ions mercureux et mercuriques n'étaient pas reproductibles. Il n'est donc pas possible d'effectuer les dosages en milieu non aqueux. C'est pourquoi nous avons effectué toutes les mesures après dilution aqueuse. Tant que le milieu ne contient pas plus de 5 % de DMF, la vague d'oxydation sur platine est suffisamment nette et les vagues de réduction sur mercure suffisamment reproductibles pour permettre les dosages.

Les valeurs des courants d'oxydation ont été mesurées à + 1,35 V par rapport à l'électrode au calomel à $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Elles donnent, compte-tenu de la dilution, le titre de la solution initiale en ions mercureux par

comparaison avec une droite d'étalonnage tracée dans les mêmes conditions. Les valeurs des courants de réduction ont été relevées à $-0,30$ V/ECS à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Elles donnent, toujours par comparaison avec une droite d'étalonnage, la somme des concentrations $[\text{Hg}_2^{2+}] + [\text{Hg}^{2+}]$. La quantité d'ions mercuriques est obtenue par différence.

Nous avons ainsi constaté que le rendement de l'électrolyse était très voisin de 100 % : la solution obtenue contient exactement 98 ± 4 % de la quantité de mercure théoriquement oxydée ($\text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg}^{2+}$). La quantité d'ions mercurieux présents dans cette solution est égale à 81 ± 4 %. Nous en déduisons la présence de 17 ± 8 % d'ions mercuriques.

Par suite :

$$E_{12}^0 - E_{01}^0 = 0,042 \pm 0,014 \text{ V}$$

et comme $E_{01}^0 = 0,058 \pm 0,005 \text{ V}$, il vient :

$$E_{12}^0 = 0,100 \pm 0,019 \text{ V}$$

Nous constatons donc que le domaine d'existence des ions Hg_2^{2+} en milieu non complexant est beaucoup plus réduit dans le DMF que dans l'eau (figure 12).

Nous en concluons que les ions Hg^{2+} sont plus énergiquement solvatés par le DMF que par l'eau ou que les ions Hg_2^{2+} sont moins fortement solvatés (à moins que les deux phénomènes n'interviennent). La différence d'affinité des deux solvants n'est cependant pas suffisante pour provoquer, comme dans l'éthanolamine ⁽¹⁰⁾, l'éthylènediamine pure ⁽¹¹⁾ et le N-méthyl-acétamide ⁽¹²⁾ une inversion des potentiels avec dismutation totale du mercure (I).

3.4. Détermination de la constante de dismutation de l'ion mercurieux -

Etant donné le faible écart entre les potentiels standards des couples $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, les solutions mercurieuses se dismutent

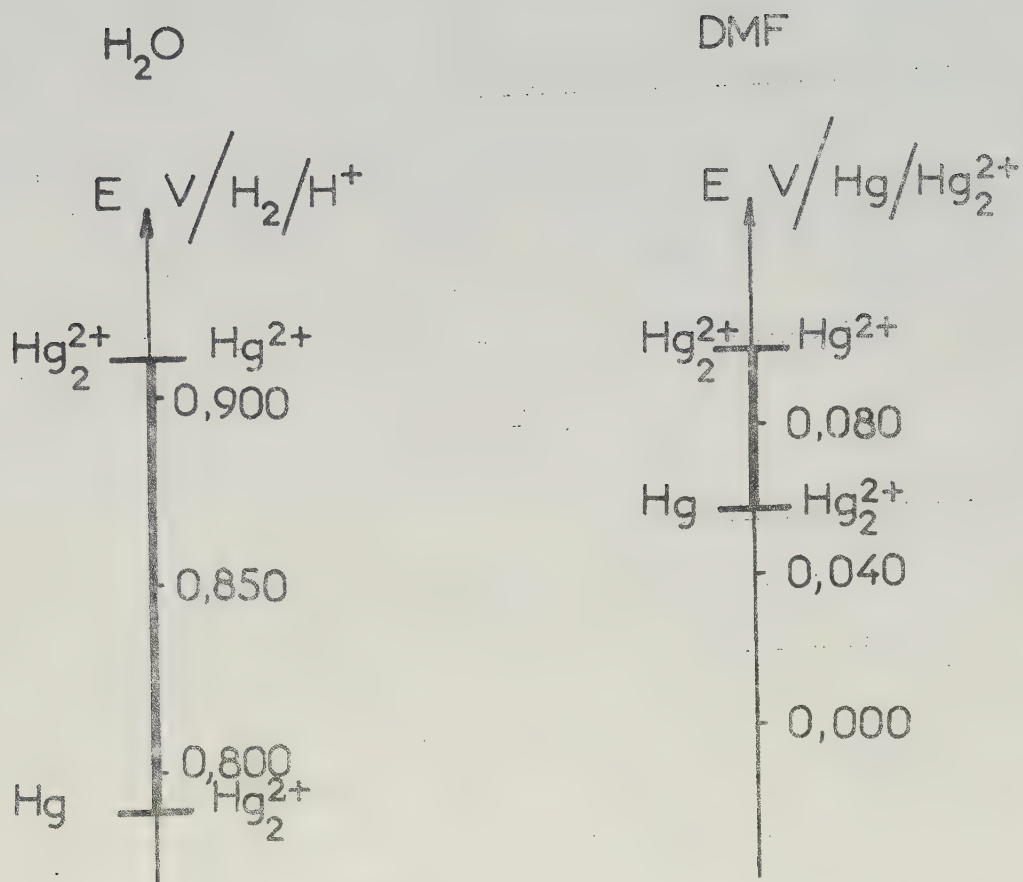


Figure 12 - Domaine d'existence des ions Hg_2^{2+}

spontanément dans le DMF selon l'équilibre :



Nous avons déterminé la constante $K = \left[\text{Hg}^{2+} \right] / \left[\text{Hg}_2^{2+} \right]$ de cet équilibre.

3.4.1. Méthode électrochimique -

Les systèmes $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ et Hg/Hg^{2+} étant rapides, l'oxydation électrochimique du mercure donne directement le mélange $\left[\text{Hg}_2^{2+} \right] + \left[\text{Hg}^{2+} \right]$ dans les proportions correspondant à l'équilibre. La constante K n'est donc autre que le rapport des concentrations 81 ± 4 et 17 ± 8 précédemment déterminées dans les solutions "Electrolyse 10^{-2} M". Nous obtenons ainsi :

$$pK = 0,7 \pm 0,2_5$$

3.4.2. Méthode chimique -

D'après l'ordre des potentiels E_{01}° et E_{12}° , le mercure doit réduire chimiquement les ions Hg^{2+} en ions Hg_2^{2+} . Nous avons effectivement vérifié cette réaction en suivant l'apparition progressive des ions mercuriels dans une solution mercurique agitée avec du mercure (figure 13). Nous constatons que la réaction est lente et que l'équilibre de la réaction n'est pas atteint au bout de deux jours. La réduction simultanée des ions mercuriels et mercuriques par le solvant intervient alors et la détermination de l'asymptote correspondant à l'équilibre est entachée d'une erreur importante.

Dans ces conditions, on peut estimer que la valeur

$$pK = 1,0 \pm 0,5$$

déterminée par cette dernière méthode est en bon accord avec celle obtenue par oxydation électrochimique du mercure.

Rappelons que OGG ⁽³⁾ d'une part et CARTER et ROBINSON ⁽⁴⁾ d'autre part ont obtenu pour le même équilibre en milieu aqueux une valeur pK voisine de 2 ; la dismutation des ions Hg_2^{2+} en milieu non complexant est donc environ dix fois plus importante dans le DMF que dans l'eau.

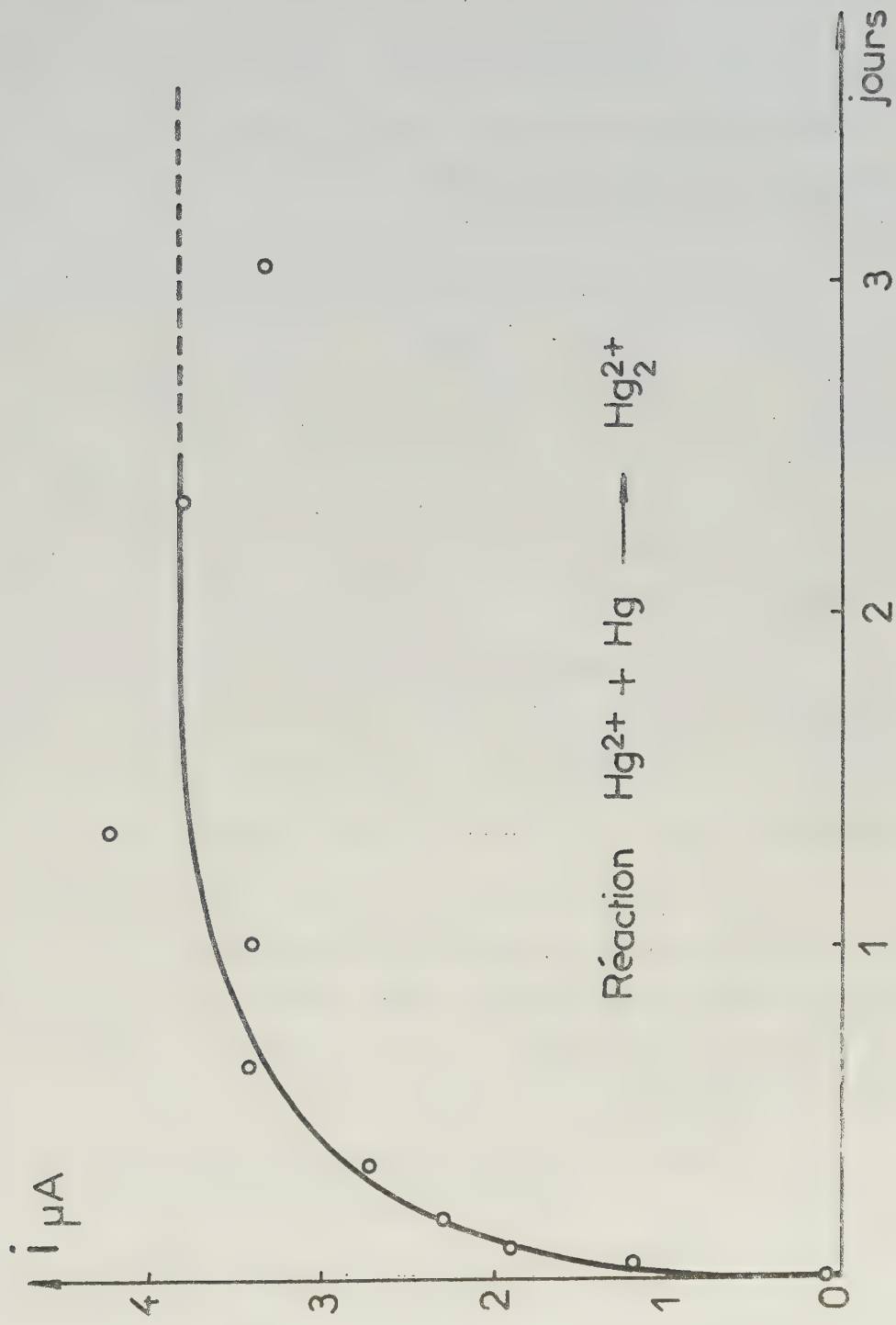


Figure 13 - Formation d'ions mercurieux par réduction des ions mercuriques

3.5. Evolution des solutions mercureuses et mercuriques dans le DMF -

Nous avons signalé que les solutions mercureuses et mercuriques n'étaient pas stables dans le DMF : nous avons constaté, au bout de plusieurs jours, la formation d'un dépôt de poudre grise qui se condense en gouttelettes de mercure, -phénomène déjà signalé par J.K. GORMAN ⁽⁸⁾- dans le cas des solutions mercuriques.

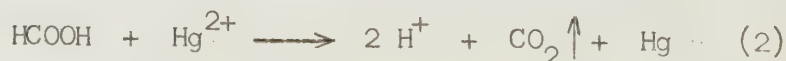
En outre, un examen attentif révèle l'existence d'un dégagement gazeux faible mais continu. L'hypothèse de GORMAN ⁽⁸⁾, qui attribuait l'évolution des solutions mercuriques à une réduction par le DMF lui-même, n'explique ni l'apparition du dégagement gazeux, ni nos observations relatives aux variations de stabilité des solutions mercuriques en fonction du vieillissement du DMF utilisé pour les préparer. Nous nous sommes donc demandé si les ions mercuriques n'étaient pas plutôt réduits par l'un des produits d'hydrolyse du DMF.

En effet, nous avons indiqué que ce solvant très hygroscopique s'hydrolyse lentement à froid, plus rapidement à chaud ⁽¹³⁾, en présence d'acide ou de base, pour donner l'acide formique et la diméthylamine :

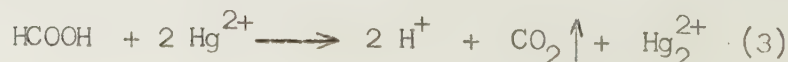


Or, en milieu aqueux ⁽¹⁴⁾, l'acide formique réduit les ions mercuriques en ions mercureux. Nous nous sommes donc demandé s'il n'existait pas une réaction analogue dans le DMF. L'apparition de gouttelettes de mercure dans les solutions peut en effet correspondre à l'un des deux processus a ou b suivants :

a) réduction directe des ions mercuriques en mercure selon la réaction



b) réduction des ions mercuriques en ions mercureux (comme dans l'eau)



puis dismutation simultanée ou ultérieure des ions mercureux :



si bien que la réaction globale est toujours la réaction (2).

Nous avons donc laissé vieillir pendant plusieurs semaines une série de solutions acides (0,4 N) de perchlorate mercurique 0,11 M dans le DMF et suivi leur évolution par différents procédés.

3.5.1. Etude du dégagement gazeux -

Nous avons introduit une solution de perchlorate de mercure dans une fiole à vide, dégazé rapidement la solution sous vide à l'aide d'une pompe à palettes jusqu'à ébullition du DMF puis mis la fiole en communication avec une ampoule d'échantillonnage de 250 ml préalablement vidée. Cette ampoule est munie d'un robinet à vide et d'une tubulure rodée prévue pour s'adapter sur le dispositif d'injection d'un chromatographe en phase gazeuse (modèle UC 61 de la Société DAM). L'ampoule est changée tous les deux jours et les gaz ainsi recueillis sont séparés par une colonne de 5 m à remplissage de briques imprégnées à 30 % de squalane. L'analyse est effectuée à la température ambiante avec un détecteur à conductibilité thermique en utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur.

La première fraction recueillie contient du gaz carbonique et un peu d'air, les suivantes sont constituées par du gaz carbonique pur.

Nous avons vérifié l'absence d'hydrogène dans les gaz recueillis en effectuant une deuxième analyse avec l'azote comme gaz vecteur.

3.5.2. Evolution du pH des solutions -

L'étude des propriétés acido-basiques des solutions ne peut être limitée aux seules solutions mercuriques : en effet, l'acidification du milieu qui devrait résulter de l'oxydation de l'acide formique avec libération de protons risque d'être entièrement masquée par l'alcalinisation due

à l'hydrolyse du solvant, hydrolyse que l'on ne peut empêcher en milieu acide en présence d'eau.

Pour tenir compte de ce phénomène, nous avons comparé l'évolution de deux solutions acides (0,4 N) dont l'une seulement contenait du perchlorate de mercure 0,11 M. Chaque demi-journée au début de l'étude, chaque jour ensuite, nous prélevons une partie de ces solutions que nous dosons aussitôt par une solution 0,15 M d'acétylacétonate de sodium ($pK \neq 13$).

Au début de l'étude, les courbes de dosage ne présentent qu'un saut de potentiel correspondant à la neutralisation de l'acide perchlorique initialement introduit en solution. Ce saut disparaît ensuite progressivement au fur et à mesure qu'apparaît un deuxième saut, de très faible amplitude, correspondant à la neutralisation simultanée des deux acides faibles qui résultent de l'hydrolyse du solvant : $HCOOH$ et $NH_2(CH_3)_2^+$.

Si l'on suit l'évolution de la solution ne contenant pas d'ions Hg^{2+} , on constate qu'il apparaît au cours du temps environ deux fois plus d'acides faibles qu'il n'a disparu de protons, ce qui est en accord avec la réaction (1).

Si l'on suit l'évolution de la solution mercurique, on constate qu'elle contient, à chaque instant, moins d'acide faible et plus de protons que la solution précédente. Ce résultat s'explique effectivement par la superposition des réactions (1 et 2).

3.5.3. Evolution du mercure sous ses différents degrés d'oxydation -

Nous avons analysé périodiquement les solutions selon le procédé mis au point (cf. page 37) pour l'étude de l'oxydation électrochimique du mercure : les ions Hg_2^{2+} sont dosés, après dilution aqueuse, par mesure du courant d'oxydation sur électrode de platine, la somme $[Hg_2^{2+}] + [Hg^{2+}]$ étant obtenue par mesure du courant de réduction sur électrode de mercure.

Nous mettons ainsi en évidence l'existence de deux étapes de réduction : il apparaît tout d'abord des ions mercurieux en quantité croissante

(réaction (3)), puis au bout de quelques jours, la décroissance s'amorce et se poursuit jusqu'à disparition complète (figure 14) ce qui suggère que la dismutation des ions mercureux est plus lente que la réduction des ions mercuriques. Pendant ce temps, la somme des concentrations $\left[\text{Hg}_2^{2+} \right] + \left[\text{Hg}^{2+} \right]$ décroît régulièrement (figure 15, courbe 1) et, au bout d'un mois environ, on ne décèle plus d'ions du mercure en solution. Le métal qui s'est déposé est alors recueilli par filtration, lavé à l'eau, attaqué à chaud par l'acide nitrique 6 N. Les solutions obtenues sont amenées à pH = 6 par addition d'hexaméthylène tétramine solide et dosées par l'acide éthylènediamine tétracétique en présence d'orange de xylénol ⁽¹⁵⁾. Nous avons recueilli $99 \pm 1 \%$ du mercure introduit au départ dans les solutions. Ce dosage confirme donc que la réaction est totale.

Les essais ci-dessus ont été effectués, comme l'ensemble de cette étude, dans un milieu contenant environ 1 % d'eau. Si l'on porte cette teneur à 5 %, on constate que la réduction des ions mercuriques est totale au bout de cinq jours environ (figure 15 courbe 2) au lieu d'un mois. On peut donc penser que la réaction était tributaire de la vitesse d'hydrolyse du DMF. Afin d'éliminer cette limitation, nous avons ajouté à une solution mercurique, la quantité stoechiométrique d'acide formique nécessaire pour réduire les ions mercuriques en mercure. On constate alors que le titre de la solution diminue de moitié en quelques heures (figure 15, courbe 3) et que la réaction se poursuit ensuite beaucoup plus lentement. Ceci confirme que la vitesse de dismutation des ions mercureux est très inférieure à la vitesse de réduction des ions mercuriques (nous avons vu que la réaction inverse de réduction des ions mercuriques par le mercure était également une réaction lente).

En résumé, il ressort de notre étude que l'évolution des solutions mercuriques dans le DMF peut être expliquée par une réduction par l'acide formique résultant de l'hydrolyse du solvant.

Cette réaction s'effectue avec dégagement de gaz carbonique, acidification relative du milieu et semble se dérouler en deux étapes correspondant :

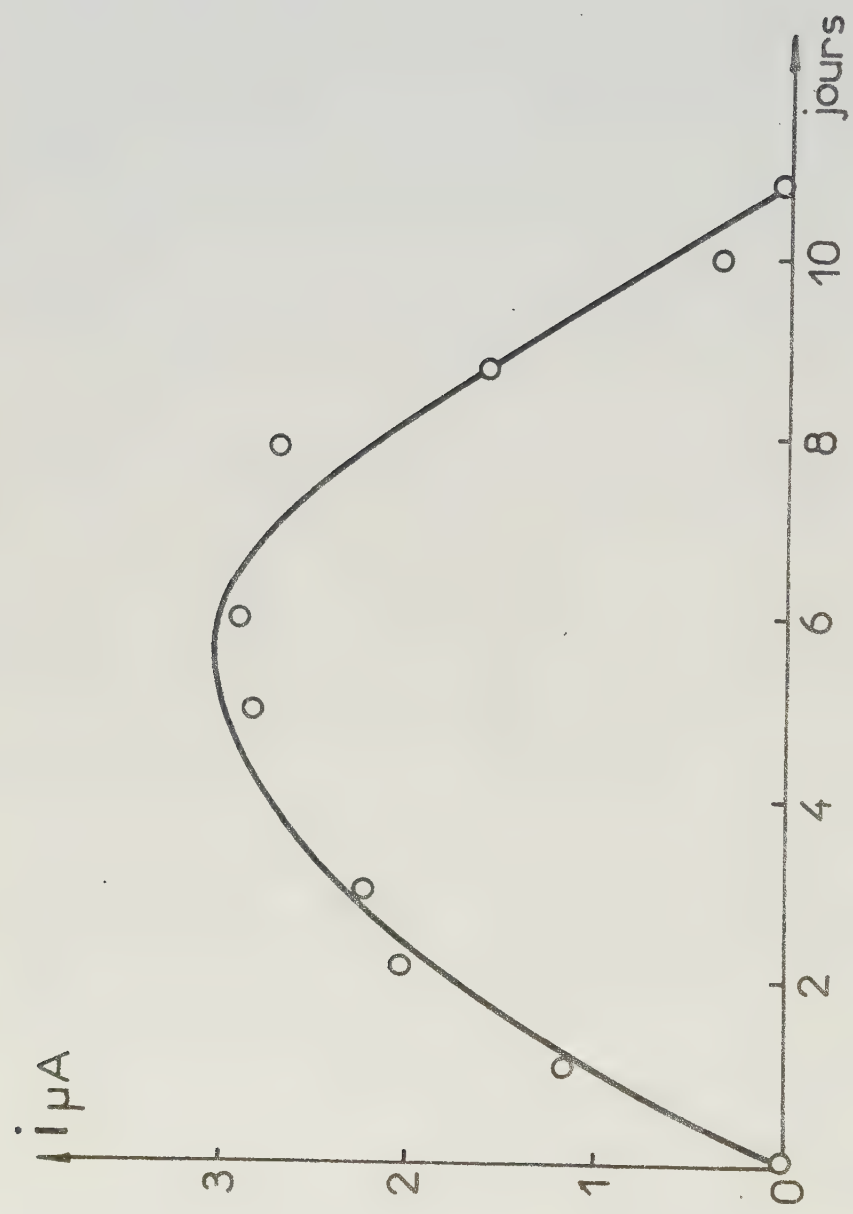
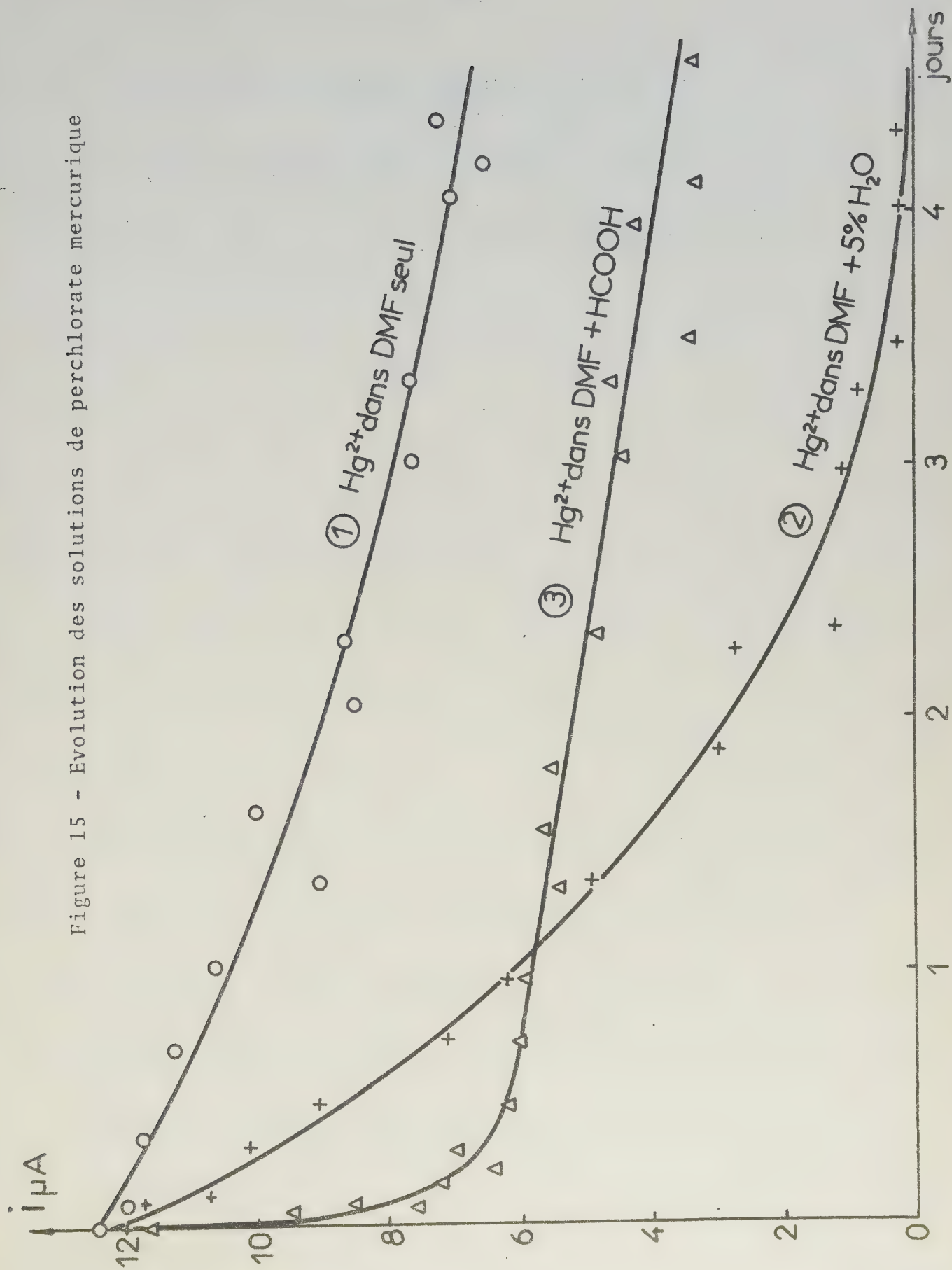


Figure 14 - Existence des ions Hg_2^{2+} dans les solutions mercuriques

Figure 15 - Evolution des solutions de perchlorate mercurique



- à la réduction en Hg_2^{2+} des ions mercuriques initialement présents en solution (première étape rapide)

- puis à la réduction des ions mercuriques ultérieurement produits par la dismutation des ions mercureux (deuxième étape lente, car limitée par la vitesse de dismutation).

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) G. CHARLOT, Mme J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, "Les réactions électrochimiques" Masson et Cie Ed., Paris, 1959.
- (²) R. AMMANN et J. DESBARRES, Bull. Soc. chim., 1962, p. 1012.
- (³) A. OGG, Z. Physik. Chem., 1898, 27, 293.
- (⁴) S.R. CARTER et R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1927, p. 267.
- (⁵) I.M. KOLTHOFF et C.S. MILLER, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1405.
- (⁶) I.M. KOLTHOFF et C.S. MILLER, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2732.
- (⁷) T. NAGAI et S. TSURUMO, Rev. Polarog., 1966, 13 (5,6), 121-6.
- (⁸) J.K. GORMAN, Thèse, Univ. Mic., 58-7254, Dissert. Abstr., 1959, 19, 1930.
- (⁹) P.H. GIVEN et M.E. PEOVER, J. Chem. Soc., 1959, p. 1602.
- (¹⁰) M. GRALL, Thèse, Paris, 1964.
- (¹¹) M. BIGOIS, J.C. TOULLER et B. TREMILLON, Bull. Soc. chim., 1965, p. 1847.
- (¹²) L.B. AGURTO-CID et M. MACHTINGER, Bull. Soc. chim., 1965, p. 1915.
- (¹³) Mme S. LANGLOIS et A. BROCHE, Bull. Soc. chim., 1964, p. 812.
- (¹⁴) G. DENIGES, L. CHELLE et A. LABAT, "Précis de Chimie Analytique", Maloine Ed., 1930, 6e éd., 1, p. 234.
- (¹⁵) R. PRIBIL et E. KOROS, Acta Pharm. Hungarica, 1957, 1, 27.

- CHAPITRE 4 -

ETUDE DE QUELQUES COMPLEXES MERCURIQUES

L'existence de complexes mercuriques très stables a été suggérée par GORMAN ⁽¹⁾ qui se basait sur l'observation suivante : en mélangeant du calomel et du chlorure de lithium, on obtient instantanément un dépôt noir de mercure et l'on peut mettre en évidence l'apparition d'ions mercuriques dans le mélange. Le phénomène ne se produit pas en l'absence de chlorure de lithium. Cet auteur explique la dismutation du calomel par la formation d'un complexe mercurique stable selon la réaction :



GIVEN et PEOVER ⁽²⁾ ont effectivement mis en évidence l'existence des complexes HgI_4^{2-} et HgCl_4^{2-} et calculé la constante de stabilité de HgI_4^{2-} : $6,2 \cdot 10^{38}$ à 20°C, en milieu LiClO_4 0,1 M, soit $\text{pK} = -38,8$.

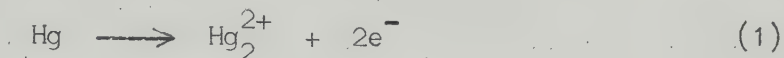
Nous avons vu que les solutions de sels du mercure ne sont pas stables dans le DMF. Ceci nous a donc conduit à étudier la formation des complexes mercuriques par polarographie anodique. En effet, cette méthode, basée sur l'analyse des courbes d'oxydation du mercure en présence d'agent complexant X^- , n'est pas tributaire de la stabilité des ions Hg^{2+} . Ceux-ci se trouvent formés localement par l'oxydation du métal de l'électrode et complexés extemporanément. En revanche, il est nécessaire que le système mercure/complexe mercurique soit rapide pour que la méthode puisse être utilisée.

L'analyse des vagues anodiques obtenues et l'étude de leur déplacement conduit à la détermination de la formule et de la constante de dissociation des complexes formés.

4.1. Equation des courbes d'oxydation du mercure -

4.1.1. Milieu non complexant -

Nous avons montré (chap. 3) que dans le DMF, l'oxydation du mercure a lieu selon la réaction électrochimique :



A l'équilibre, la valeur du potentiel est donnée par l'équation de NERNST :

$$E_{\text{eq}} = E_{01}^\circ + 0,029 \log \left| \text{Hg}_2^{2+} \right| \quad (2)$$

qui, appliquée à la surface de l'électrode, donne :

$$E_{\text{el}} = E_{01}^\circ + 0,029 \log \left| \text{Hg}_2^{2+} \right|_{\text{el}} \quad (3)$$

La concentration des ions Hg_2^{2+} à la surface de l'électrode étant proportionnelle, d'après la loi de FICK, à l'intensité du courant de diffusion i , on peut écrire :

$$i = k_{\text{Hg}_2^{2+}} \left[\left| \text{Hg}_2^{2+} \right|_{\text{el}} - \left| \text{Hg}_2^{2+} \right|_s \right] \quad (4)$$

où $\left| \text{Hg}_2^{2+} \right|_s$ = concentration en ions mercurieux au sein de la solution.

Ceci donne :

$$\left| \text{Hg}_2^{2+} \right|_{\text{el}} = \frac{i}{k_{\text{Hg}_2^{2+}}} \quad \text{car} \quad \left| \text{Hg}_2^{2+} \right|_s = 0$$

avec $k_{\text{Hg}_2^{2+}}$: coefficient de diffusion de l'ion Hg_2^{2+}

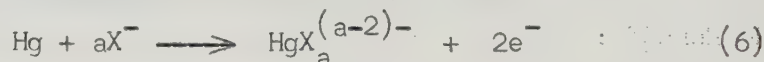
L'équation (3) devient alors :

$$E_{\text{el}} = E_{01}^\circ - 0,029 \log k_{\text{Hg}_2^{2+}} + 0,029 \log i \quad (5)$$

En milieu non complexant, la courbe intensité-potentiel d'oxydation du mercure sera donc une fonction exponentielle croissante avec la valeur du potentiel imposée à l'électrode.

4.1.2. Milieu complexant

Si l'on introduit dans la solution un anion X^- qui forme un complexe avec l'ion Hg^{2+} , le mercure est oxydé à l'état divalent et la réaction électrochimique d'oxydation devient ⁽³⁾ :



Si le système $Hg / HgX_a^{(a-2)-}$ est rapide, l'équation de NERNST s'applique toujours. A l'équilibre, le potentiel de l'électrode sera :

$$E = E_{O_2}^0 + 0,029 \log |Hg^{2+}| \quad (7)$$

En faisant intervenir la constante de dissociation K du complexe :

$$K = \frac{|Hg^{2+}| |X^-|^a}{|HgX_a^{(a-2)-}|}$$

On peut encore écrire l'équation (7) sous la forme :

$$E = E_{O_2}^0 + 0,029 \log K + 0,029 \log \frac{|HgX_a^{(a-2)-}|}{|X^-|^a} \quad (8)$$

Cette équation est applicable aux concentrations à l'électrode. La loi de FICK permet encore d'explicitier la variation du potentiel en fonction de l'intensité du courant. On a donc avec les mêmes symboles qu'en milieu non complexant :

$$i = k_{HgX_a^{(a-2)-}} \left[|HgX_a^{(a-2)-}|_{el} - |HgX_a^{(a-2)-}|_s \right] \quad (9)$$

d'où :

$$|HgX_a^{(a-2)-}|_{el} = \frac{i}{k_{HgX_a^{(a-2)-}}} \quad \text{car } |HgX_a^{(a-2)-}|_s = 0$$

4.1.2.1. Si la concentration en X^- est faible, c'est elle qui limite la formation du complexe mercurique. Le courant de diffusion défini par la relation :

$$i = k_{X^-} \left[|X^-|_s - |X^-|_{el} \right]$$

croît au fur et à mesure que $|X^-|_{el}$ décroît. Lorsque la formation du complexe est suffisamment rapide, $|X^-|_{el}$ tend vers zéro et la vitesse d'arrivée de X^- à l'électrode ne peut plus augmenter ; le courant est alors limité par la vitesse de diffusion limite de X^- et exprimé par :

$$i_d = k_{X^-} |X^-|_s$$

ce qui donne :

$$|X^-|_{el} = \frac{i_d - i}{k_{X^-}}$$

L'équation (8) devient alors :

$$E = E_{O_2}^0 - 0,029 \log \frac{k_{HgX}^{(a-2)-}}{k_{X^-}^a} + 0,029 \log K + 0,029 \log \frac{i}{(i_d - i)^a} \quad (10)$$

ou, en supposant le rapport des coefficients de diffusion suffisamment voisin de 1 :

$$E = E_{O_2}^0 + 0,029 \log K + 0,029 \log \frac{i}{(i_d - i)^a} \quad (11)$$

Cette relation traduit bien le fait que l'oxydation du mercure suivant la réaction (6) sera limitée par la concentration $|X^-|_s$.

4.1.2.2. Si la concentration en X^- est grande, on peut admettre à l'électrode que :

$$|X^-|_{el} = |X^-|_s$$

L'équation (8) peut s'écrire :

$$E = E_{O_2}^{\circ} + 0,029 \log K + 0,029 \log \frac{i}{[X^-]_s^a k_{HgX_a^{(a-2)-}}} \quad (12)$$

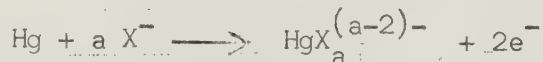
ou :

$$E = E_{O_2}^{\circ} - 0,029 \log k_{HgX_a^{(a-2)-}} + 0,029 \log K - 0,029 a \log [X^-]_s + 0,029 \log i \quad (13)$$

Dans ce cas, la limitation des vagues n'est plus observée dans le domaine d'intensité étudié et l'on obtient des courbes croissantes dont l'équation (13) traduit le fait que i est négligeable devant i_d .

4.2. Formule des complexes -

Deux méthodes différentes permettent de déterminer la valeur du nombre de coordination a de la réaction (6) :



et d'en déduire la formule du complexe étudié.

4.2.1. Méthode de KOLTHOFF et MILLER ⁽³⁾

Elle s'applique aux cas où la concentration $[X^-]_s$ est faible (courbe $i = f(E)$ d'équation (11)).

Les transformées $E = f(\log i/(i_d - i)^a)$ sont des droites de pentes différentes suivant les valeurs 1, 2, 3, ... attribuées à a . La formule du complexe sera déterminée par la valeur de a qui donne à la transformée une pente de 29 mV par unité de logarithme.

4.2.2. Méthode de NYMAN, ROE et MASSON ⁽⁴⁾

Elle est utilisable lorsque $[X^-]_s$ est grande (courbes exponentielles d'équation (13)).

Pour une valeur donnée quelconque de l'intensité, 1 μ A par exemple, l'électrode prendra, dans une solution de concentration $[X^-]_s$ le potentiel :

$$E_1' = E_{O2}^0 - 0,029 \log k_{HgX_a^{(a-2)-}} + 0,029 \log K - 0,029 a \log [X^-]_s + 0,029 \log 10^{-6} \quad (14)$$

E_1' varie donc linéairement en fonction du logarithme de la concentration $[X^-]_s$ en agent complexant. La pente de cette droite est égale à 29 a mV par unité de logarithme. D'où a et la formule du complexe.

S'il existe plusieurs complexes dans le domaine de concentration étudié, on observe plusieurs segments de droite successifs.

4.3. Constante de dissociation des complexes -

Pour la valeur 1 μ A de l'intensité, l'électrode prend, en milieu non complexant, le potentiel :

$$E_1 = E_{O1}^0 - 0,029 \log k_{Hg_2^{2+}} + 0,029 \log 10^{-6} \quad (15)$$

En supposant $k_{Hg_2^{2+}}$ et $k_{HgX_a^{(a-2)-}}$ suffisamment voisins et en introduisant la différence de 0,021 V entre les potentiels E_{O1}^0 et E_{O2}^0

(chapitre 3), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1 - E_1' \\ &= -0,021 - 0,029 \log K + 0,029 a \log [X^-]_s \end{aligned} \quad (16)$$

ΔE varie donc en fonction de $\log [X^-]_s$ selon une droite de pente (0,029 a) et d'ordonnée à l'origine (-0,021 - 0,029 log K).

La constante de dissociation du complexe sera déterminée par la relation :

$$pK = \frac{E_1 + 0,021 - E_1'}{0,029} \quad (17)$$

pour la valeur $[X^-]_s = 1$.

Etant donné que $E_{O_2}^{\circ} - E_{O_1}^{\circ} = 0,021 \pm 0,007$ V et que les mesures de E_1 et E_1' ne sont reproductibles qu'à 0,005 V près, l'erreur sur la valeur de la constante pK déterminée par cette méthode sera égale à $\pm 0,6$.

4.4. Mode opératoire -

4.4.1. Vérification de la rapidité du système -

Nous traçons la courbe intensité-potentiel d'oxydation du mercure dans une solution d'ions complexants de concentration 10^{-3} M/l environ dans l'électrolyte support choisi et nous déterminons le potentiel de demi-vague anodique $E_{1/2 \text{ an}}$ (figure 16).

Nous ajoutons alors de faibles quantités d'ions mercuriques jusqu'à apparition de la vague de réduction du complexe formé et nous déterminons le potentiel de demi-vague cathodique $E_{1/2 \text{ cat}}$.

Le système est rapide si : $E_{1/2 \text{ an}} = E_{1/2 \text{ cat}}$.

Remarque - Cette réaction de dosage confirme que la vague anodique observée correspond à la formation d'un complexe mercurique.

4.4.2. Détermination de la formule et de la constante du complexe -

La première courbe intensité-potentiel (courbe 1, figure 17 et suivantes) est tracée dans une solution titrée d'agent complexant 0,1 M environ. Par des dilutions successives à l'aide d'un électrolyte support 0,1 M également (ce qui conserve constante la force ionique), nous obtenons une série de solutions correspondant aux concentrations décroissantes de l'agent complexant, de 0,1 à $4 \cdot 10^{-4}$ M/l. Nous traçons une courbe $i = f(E)$ dans chaque solution (courbes 2 à 9, figure 17 et suivantes).

Enfin, nous traçons une courbe $i = f(E)$ en milieu non complexant (électrolyte-support seul) (courbe 10, figure 17 et suivantes).

L'ensemble constitue le "faisceau" de courbes $i = f(E)$ caractéristique d'un milieu complexant.

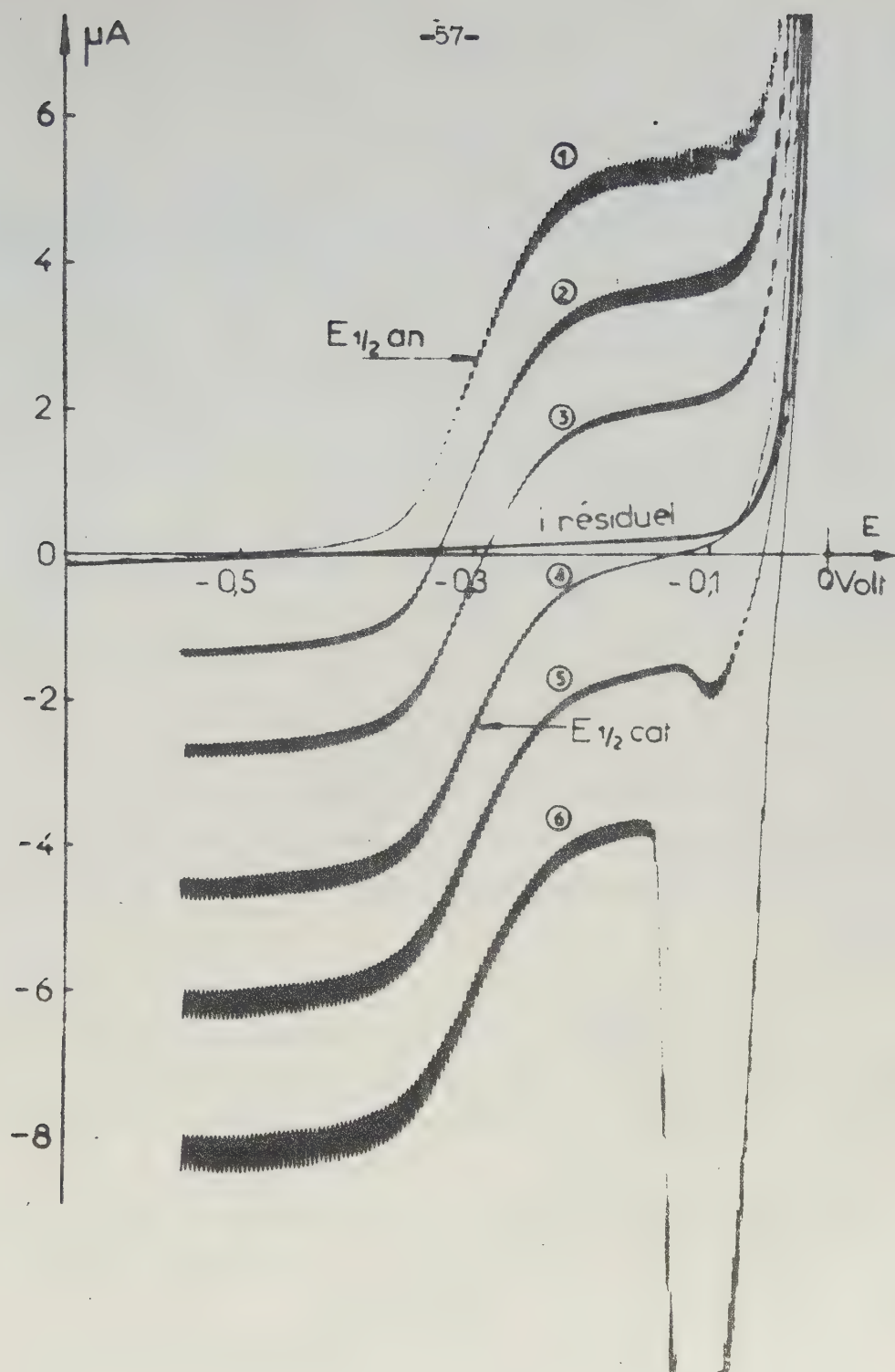


Figure 16 - Rapidité du système $\text{Hg}/\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ en milieu HClO_4 0,1 N

(1)	$ \text{SCN}^- = 10^{-3}\text{M}$	$ \text{Hg}^{2+} = 0$
(2)	"	$= 0,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$
(3)	"	$= 1,5 \quad "$
(4)	"	$= 2,6 \quad "$
(5)	"	$= 3,5 \quad "$
(6)	"	$= 4,7 \quad "$

4.5. Résultats obtenus -

Un certain nombre d'anions susceptibles de complexer Hg^{2+} n'ont pu être étudiés faute de sels suffisamment solubles dans le DMF : thiosulfate, cyanure, EDTA, acétate, pyrosulfate, ferri et ferrocyanure etc... Le choix des coordinats est de ce fait assez restreint ce qui limite le nombre de complexes mercuriques pouvant être utilisés dans le DMF.

4.5.1. Complexes $\text{Hg}^{2+} - \text{Cl}^-$ et $\text{Hg}^{2+} - \text{I}^-$

Ces complexes ont déjà été étudiés, en milieu LiClO_4 0,1 M par GIVEN et PEOVER ⁽²⁾ qui ont donné les formules HgCl_4^{2-} , HgI_4^{2-} et déterminé la constante globale de stabilité $6,2 \cdot 10^{38}$ à 20°C de la réaction :



Nous avons complété les travaux de ces auteurs en effectuant l'étude des deux complexes dans le même milieu. En effet, quel que soit le solvant, la force des hydracides halogénés décroît selon l'ordre :



TEZE et SCHAAL ⁽⁵⁾ ayant montré que l'acide chlorhydrique est un électrolyte fort dans le DMF comme dans l'eau, il est très probable que l'acide bromhydrique et, à fortiori, l'acide iodhydrique le sont également, donc complètement dissociés quel que soit le pH. De ce fait, il n'est pas nécessaire de travailler en milieu tamponné et l'étude de ces complexes a pu être effectuée en milieu LiClO_4 0,1 M. Les agents complexants utilisés sont introduits sous forme d'halogénures.

Les faisceaux des courbes intensité-potentiel d'oxydation sont reproduits figures 17 et 18.

Nous constatons l'existence de deux vagues successives d'oxydation, phénomène signalé par GIVEN et PEOVER ⁽²⁾. D'après ces auteurs, seule la première vague (potentiels les plus négatifs) correspondrait à la formation d'un complexe $\text{Hg}^{2+} - \text{X}^-$ par oxydation de l'électrode en présence de X^- .

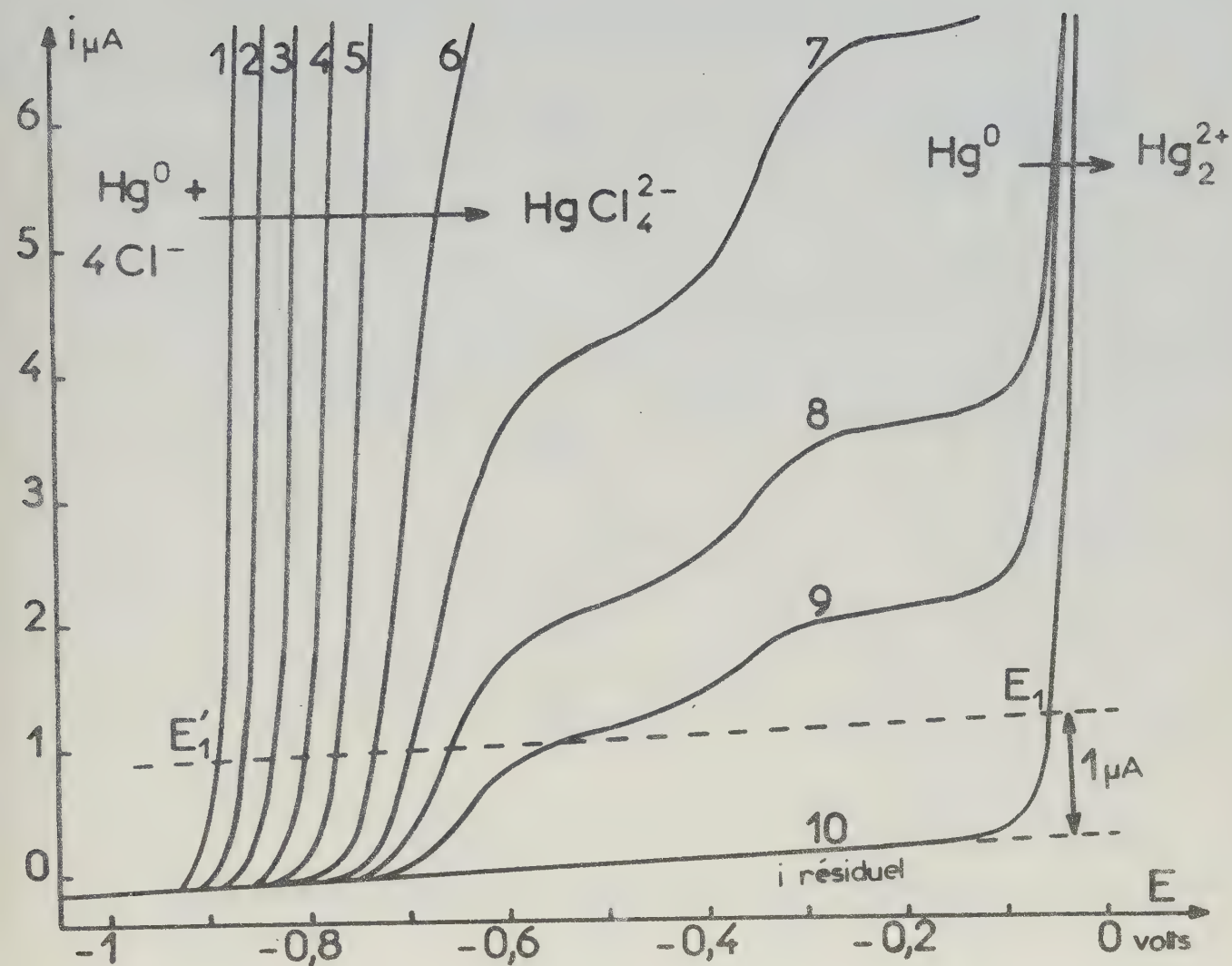


Figure 17 - Oxydation du mercure en présence de chlorure en milieu LiClO_4 0,1 M

- (1) $|\text{Cl}^-| = C = 0,1 \text{ M}$
- (2) $= C/2$
- (3) $= C/4$
- (4) $= C/8$
- (5) $= C/16$

- (6) $|\text{Cl}^-| = C/32$
- (7) $= C/64$
- (8) $= C/128$
- (9) $= C/256$
- (10) $= 0$

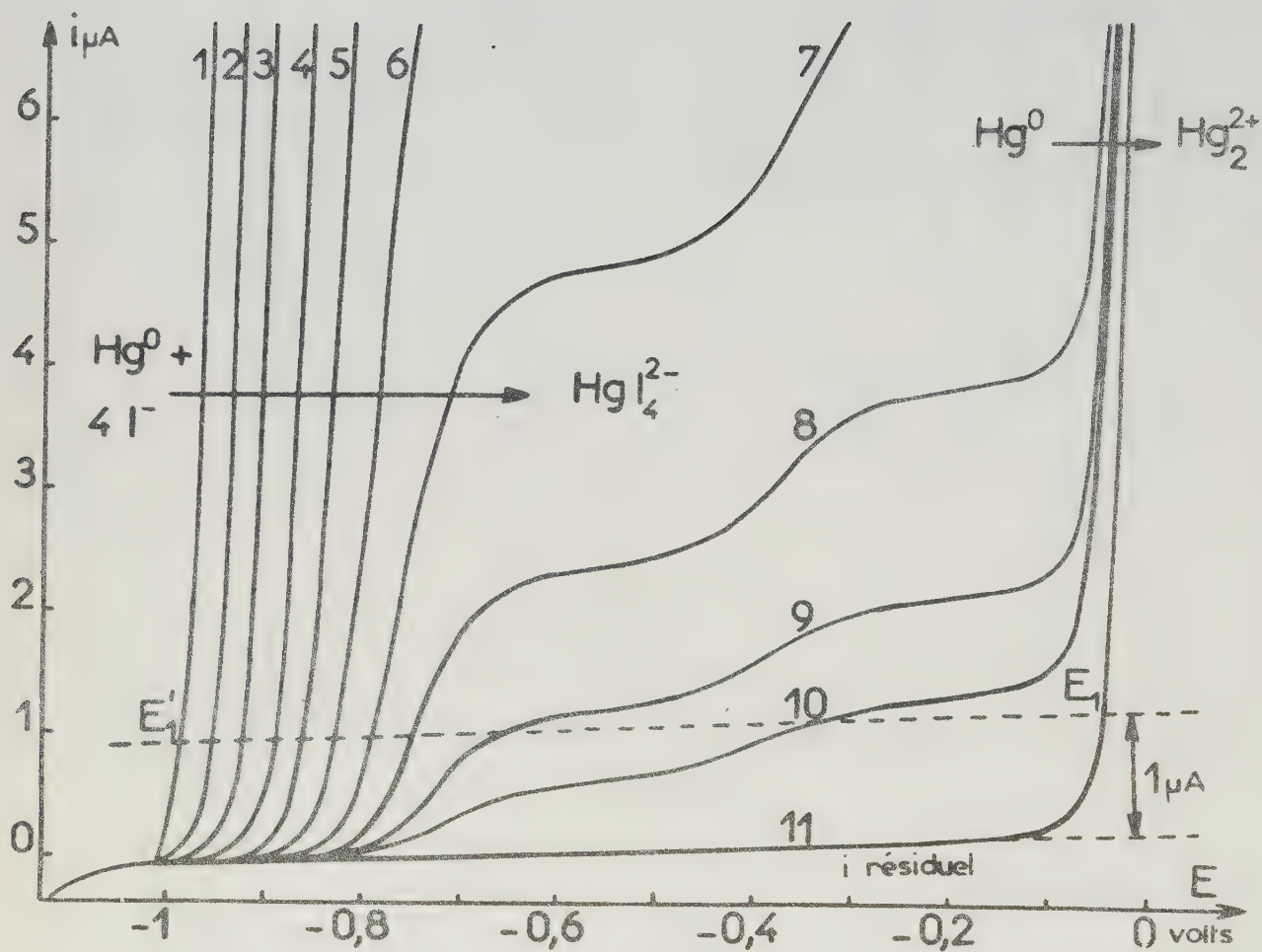


Figure 18 - Oxydation du mercure en présence d'iodure en milieu LiClO_4 0,1 M

- (1) $|\text{I}^-| = \text{C} = 0,1 \text{ M}$
- (2) $= \text{C}/2$
- (3) $= \text{C}/4$
- (4) $= \text{C}/8$
- (5) $= \text{C}/16$
- (6) $= \text{C}/32$

- (7) $|\text{I}^-| = \text{C}/64$
- (8) $= \text{C}/128$
- (9) $= \text{C}/256$
- (10) $= \text{C}/512$
- (11) $= 0$

La deuxième vague serait cinétique et due à la transformation du complexe formé en un complexe inférieur. Nous ne nous sommes intéressés qu'à la première vague.

Nous avons vérifié que ces deux systèmes sont rapides. En effet :

pour $\text{Hg}/\text{HgCl}_4^{2-}$ $E_{1/2 \text{ an}} = E_{1/2 \text{ cat}} = -0,650 \pm 0,005 \text{ V}$

pour $\text{Hg}/\text{HgI}_4^{2-}$ $= -0,725 \pm 0,005 \text{ V}$

Les droites $E = f(\log i/(i_d - i)^a)$ de l'équation (11) possèdent des pentes de 29 et 28 mV par unité de logarithme pour $a = 4$ (valeur a_1 du tableau V) respectivement pour Cl^- et I^- . D'où les formules HgCl_4^{2-} et HgI_4^{2-} .

D'autre part, la droite $E'_1 = f(\log |X^-|)$ de l'équation (14) présente par unité de logarithme, une pente :

110 mV pour Cl^- , d'où $a = 3,8$ (valeur a_2 du tableau V)

et

116 mV pour I^- , d'où $a = 4$ (valeur a_2 du tableau V)

ce qui vérifie les formules données par GIVEN et PEOVER ⁽²⁾.

L'extrapolation de la droite $E'_1 = f(\log |\text{Cl}^-|)$ pour $|\text{Cl}^-| = 1$ nous donne :

$$E'_1 = -1,010 \pm 0,005 \text{ V}$$

En milieu non complexant, nous avons déterminé :

$$E_1 = -0,050 \pm 0,005 \text{ V}$$

d'où

$$pK = \frac{-0,050 + 0,021 + 1,010}{0,029}$$

Soit $pK = 33,8 \pm 0,6$ à force ionique 0,1 (LiClO_4 0,1 M)

pour le complexe HgCl_4^{2-} .

L'extrapolation de la droite $E'_1 = f(\log |\text{I}^-|)$ pour $|\text{I}^-| = 1$ nous donne $E'_1 = -1,106 \pm 0,005 \text{ V}$

d'où, de même

$$pK = \frac{-0,050 + 0,021 + 1,106}{0,029}$$

Soit $pK = 37,1 \pm 0,6$ à force ionique 0,1 (LiClO_4 0,1 M)
pour le complexe HgI_4^{2-} .

GIVEN et PEOVER ⁽²⁾ ont utilisé pour la différence entre les potentiels normaux d'oxydo-réduction des systèmes Hg/Hg^{2+} et $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ la valeur 60 mV déterminée dans l'eau alors que nous avons utilisé la valeur 21 mV que nous avons déterminée dans le DMF. Ainsi s'explique la légère différence entre la valeur trouvée par ces auteurs ($pK = 38,8$) et la nôtre.

4.5.2. Complexe $\text{Hg}^{2+} - \text{Br}^-$

Nous avons effectué l'étude de ce complexe dans les mêmes conditions que ci-dessus en milieu LiClO_4 0,1 M, l'agent complexant utilisé étant introduit sous forme de bromure.

Nous avons mesuré $E_{1/2 \text{ an}} = E_{1/2 \text{ cat}} = -0,680 \pm 0,005 \text{ V}$; le système est donc rapide.

Le faisceau des courbes intensité-potentiel d'oxydation est reproduit figure 19.

La droite $E = f(\log i/(i_d - i)^a)$ représentant l'équation (11) possède une pente de 29 mV par unité de logarithme pour $a = 4$ (valeur a_1 du tableau V), ce qui nous permet de conclure à la formation de HgBr_4^{2-} .

D'autre part, la droite $E_1 = f(\log |\text{Br}^-|)$ présente une pente de 119 mV par unité de logarithme, ce qui donne :

$$a = \frac{119}{29} = 4,1 \text{ (valeur } a_2 \text{ du tableau V)}$$

et conduit aussi à la formule HgBr_4^{2-} .

L'extrapolation de la droite $E_1 = f(\log |\text{Br}^-|)$ pour $|\text{Br}^-| = 1$ permet d'obtenir la valeur

$$E_1 = -1,070 \pm 0,005 \text{ V}$$

En milieu non complexant, nous avons déterminé $E_1 = -0,050 \text{ V}$
d'où

$$pK = \frac{-0,050 + 0,021 + 1,070}{0,029}$$

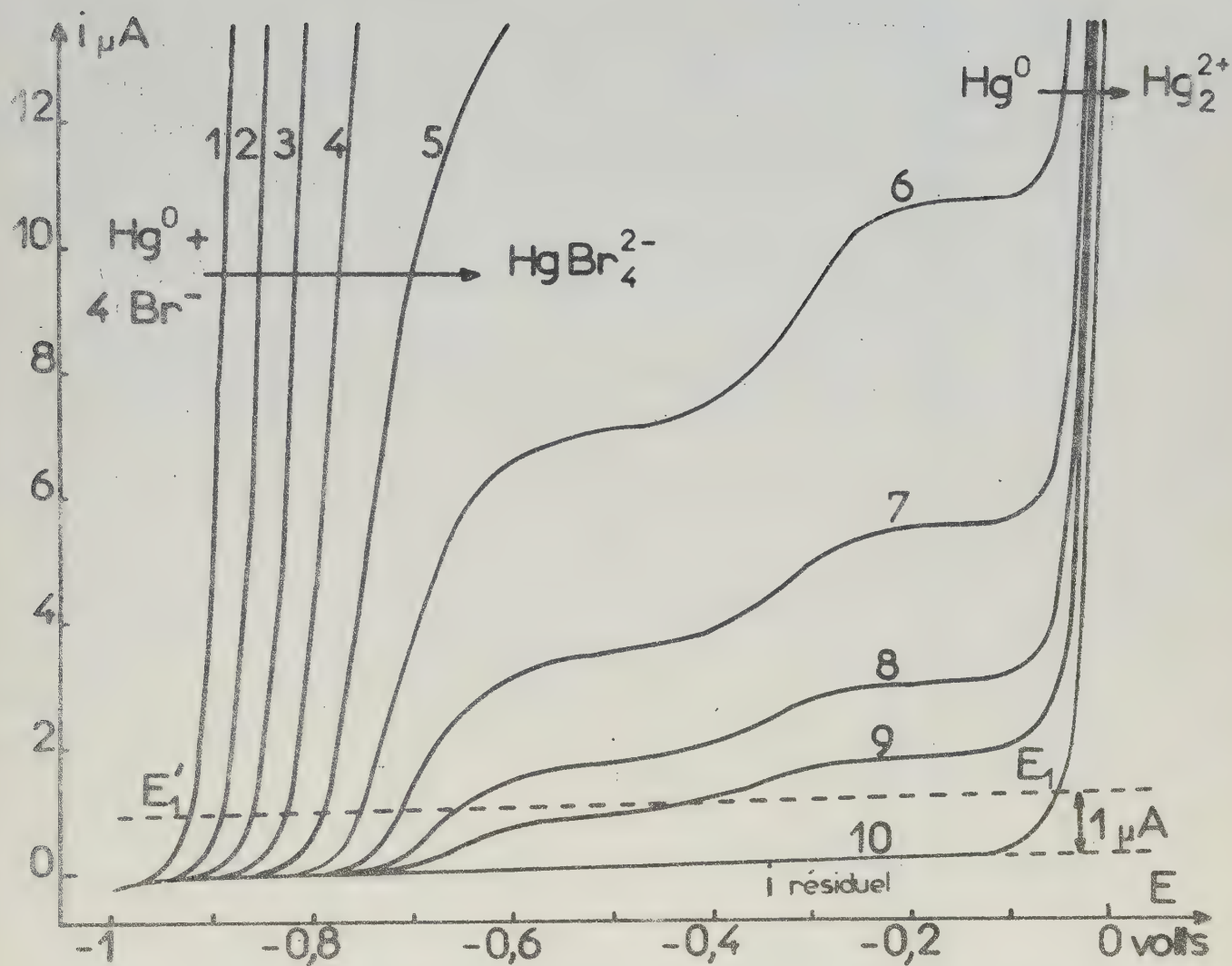


Figure 19 - Oxydation du mercure en présence de bromure en milieu LiClO_4 0,1 M

(1) $ \text{Br}^- = C = 0,1 \text{ M}$	(6) $ \text{Br}^- = C/32$
(2) $= C/2$	(7) $= C/64$
(3) $= C/4$	(8) $= C/128$
(4) $= C/8$	(9) $= C/256$
(5) $= C/16$	(10) $= 0$

Soit $\underline{pK = 35,9 \pm 0,6}$ à force ionique 0,1 (LiClO_4 0,1 M)

4.5.3. Complexe Hg^{2+} - Thiocyanate -

L'acide thiocyanique est, dans le DMF comme dans l'eau, un acide fort, donc complètement dissocié. Nous avons vérifié, en effet, cette propriété en dosant le mélange KSCN 0,8 M + HClO_4 2 N dans le DMF par une solution de soude 6,6 N dans l'eau. Nous observons un seul point d'équivalence correspondant à la neutralisation d'un acide fort par une base forte.

Nous avons constaté, d'autre part, que le système $\text{Hg}/\text{Hg}(\text{SCN})_a^{(a-2)-}$ n'était rapide qu'en milieu acide. De ce fait, nous avons effectué l'étude en milieu HClO_4 0,1 N, en introduisant l'agent complexant sous forme de thiocyanate.

En vérifiant la rapidité du système en milieu HClO_4 0,1 N, nous avons mesuré :

$$E_{1/2 \text{ an}} = E_{1/2 \text{ cat}} = - 0,300 \pm 0,005 \text{ V}$$

Le faisceau des courbes intensité-potentiel obtenu est reproduit figure 20.

La droite $E = f(\log i/(i_d - i)^a)$ de l'équation (11) présente une pente de 30 mV par unité de logarithme pour $a = 4$ (valeur a_1 du tableau V). La formule du complexe formé est donc $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$.

D'autre part, la droite $E'_1 = f(\log |\text{SCN}^-|)$ de l'équation (14) présente une pente de 120 mV par unité de logarithme, ce qui nous permet de déterminer

$$a = \frac{120}{29} = 4,15 \text{ (valeur } a_2 \text{ du tableau V)}$$

et de conclure à la formation de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$.

L'extrapolation de la droite $E'_1 = f(\log |\text{SCN}^-|)$ pour $|\text{SCN}^-| = 1$ nous donne la valeur :

$$E'_1 = - 0,697 \pm 0,005 \text{ V}$$

En milieu non complexant, nous avons déjà vu que $E_1 = - 0,050 \pm 0,005 \text{ V}$

$$\text{d'où } pK = \frac{- 0,050 + 0,021 + 0,697}{0,029}$$

Soit $\underline{pK = 23,0 \pm 0,6}$ à force ionique 0,1 (HClO_4 0,1 N)

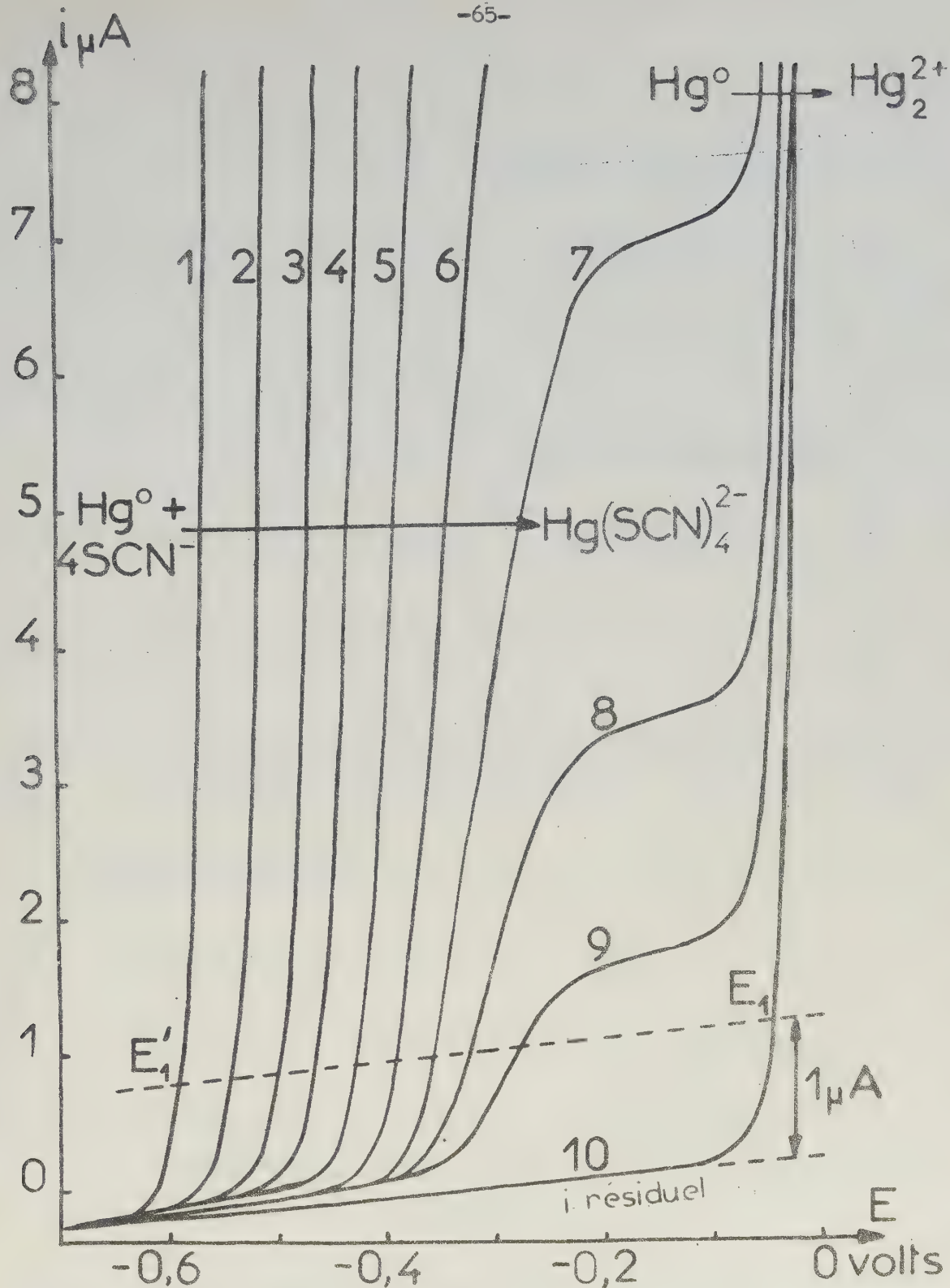


Figure 20 - Oxydation du mercure en présence de thiocyanate en milieu $HClO_4$ 0,1 N

(1) $|SCN^{-}| = C = 0,1 \text{ M}$

(2) $= C/2$

(3) $= C/4$

(4) $= C/8$

(5) $= C/16$

(6) $|SCN^{-}| = C/32$

(7) $= C/64$

(8) $= C/128$

(9) $= C/256$

(10) $= 0$

4.5.4. Complexe Hg^{2+} - Thiourée -

En milieu HClO_4 0,1 N, nous observons en présence de thiourée la courbe somme d'une vague d'oxydation et d'une vague de réduction (figure 21)

Nous supposons que la vague cathodique est due à la réduction de la forme acide de la thiourée. En milieu LiClO_4 0,1 M, cette vague n'est pas observée et c'est dans ce milieu que nous avons effectué l'étude puisque la formation du complexe ne libère pas de protons.

L'égalité $E_{1/2 \text{ an}} = E_{1/2 \text{ cat}} = -0,455 \pm 0,005 \text{ V}$ montre que le système étudié est rapide.

Le faisceau des courbes intensité-potentiel d'oxydation est reproduit figure 22.

La droite $E = f(\log i/(i_d - i)^a)$ de l'équation (11) présente une pente de 28 mV par unité de logarithme pour $a = 4$ (valeur a_1 du tableau V)

D'autre part, la pente de la droite $E'_1 = f(\log | \text{Thiourée} |)$ est de 109 mV par unité de logarithme, ce qui donne

$$a = \frac{109}{29} = 3,75 \text{ (valeur } a_2 \text{ du tableau V)}$$

et la formule du complexe $\text{Hg} (\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4^{2+}$

L'extrapolation de la droite $E'_1 = f(\log | \text{thiourée} |)$ pour une concentration de la thiourée égale à l'unité permet d'obtenir :

$$E'_1 = -0,820 \pm 0,005 \text{ V}$$

En milieu non complexant, nous avons toujours $E_1 = -0,050 \pm 0,005 \text{ V}$
d'où

$$\text{pK} = \frac{-0,050 + 0,021 + 0,820}{0,029}$$

Soit $\text{pK} = 27,3 \pm 0,6$ à force ionique 0,1 (LiClO_4 0,1 M)

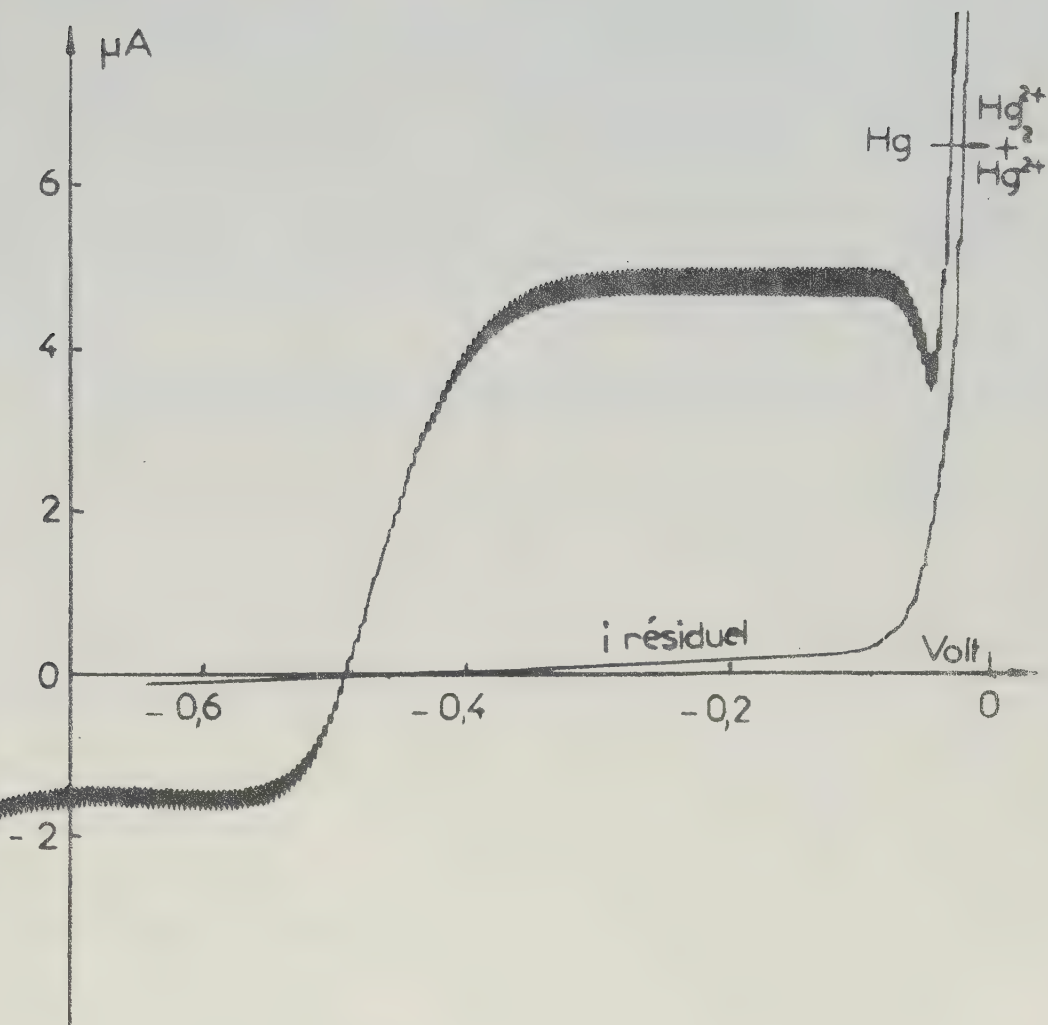


Figure 21 - Polarogramme d'une solution de thiourée $10^{-3}M$
dans $HClO_4$ 0,1 N

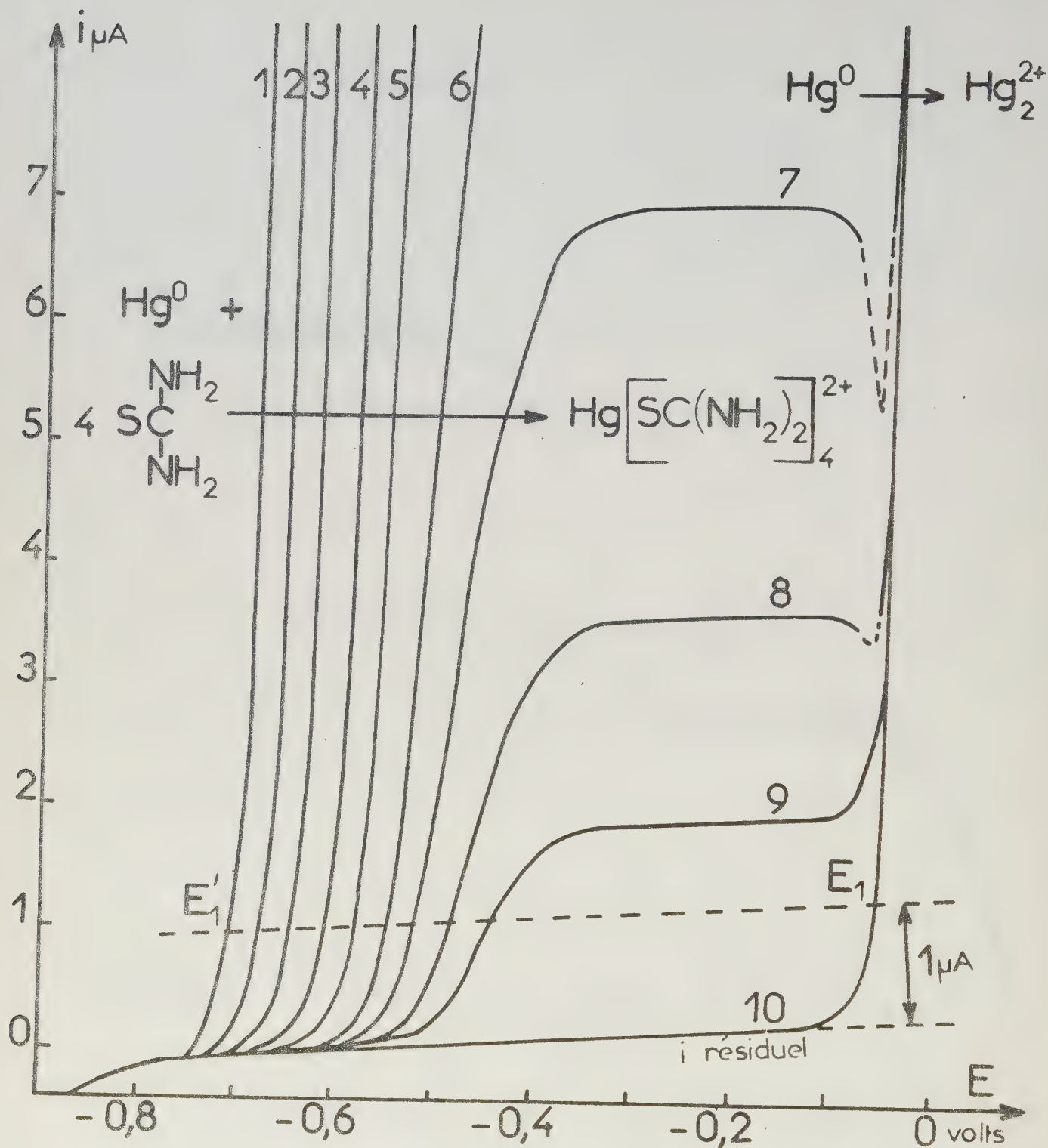


Figure 22 - Oxydation du mercure en présence de thiourée en milieu LiClO₄ 0,1

(1) |Thiourée| = C = 0,1 M

(2) = C/2

(3) = C/4

(4) = C/8

(5) = C/16

(6) |Thiourée| = C/32

(7) = C/64

(8) = C/128

(9) = C/256

(10) = 0

4.5.5. Complexe Hg^{2+} - Thioglycolate -

L'acide thioglycolique $\text{HS-CH}_2\text{COOH}$ n'est pas un acide fort dans le DMF : le pH d'une solution décimolaire est voisin de 7. En outre, l'addition d'ions mercuriques à cette solution provoque un abaissement du pH : la formation du complexe se fait donc avec libération de protons. Il est alors nécessaire de mettre au point les conditions d'étude du complexe en tenant compte des propriétés acide-base de l'acide thioglycolique dans le DMF.

4.5.5.1. Mise au point des conditions expérimentales -

Nous avons suivi à l'aide d'une électrode de verre à remplissage de DMF, la neutralisation de l'acide thioglycolique par la soude alcoolique et obtenu la courbe représentée figure 23 a.

Nous n'observons qu'un saut de potentiel, ce qui signifie que seule la première acidité est titrable dans ces conditions.

Considérons la transformée $\log (x/1-x) = f(\text{pH})$ où x représente le quotient du volume v de réactif titrant en un point de la courbe par le volume V de réactif nécessaire pour atteindre le point équivalent (figure 23 b). C'est une droite de pente 0,8. Cette valeur, voisine de l'unité, signifie d'une part que la réaction de dosage correspond à l'échange d'un seul proton ⁽⁶⁾ (on n'a dosé que la première acidité) et d'autre part que les associations entre les molécules d'acide AH_2 et les anions AH^- restent faibles. Dans ces conditions, lorsque $x = 0,5$, le pH est très voisin de pK'_1 , constante d'acidité apparente du couple AH_2/AH^- à force ionique 0,1. Les mesures de pH étant reproductibles à 0,1 unité près, nous obtenons :

$$\text{pK}'_1 = 9,2_5 \pm 0,1 \text{ à force ionique } 0,1$$

Nous avons alors préparé un mélange d'acide thioglycolique 0,127 M et de perchlorate mercurique 0,056 M que nous avons dosé par la soude alcoolique. La courbe de dosage obtenue présente deux sauts de potentiel : le premier correspond à la neutralisation des ions H^+ libérés par la formation du complexe mercurique et le deuxième à celle du thioglycolate mercurique.

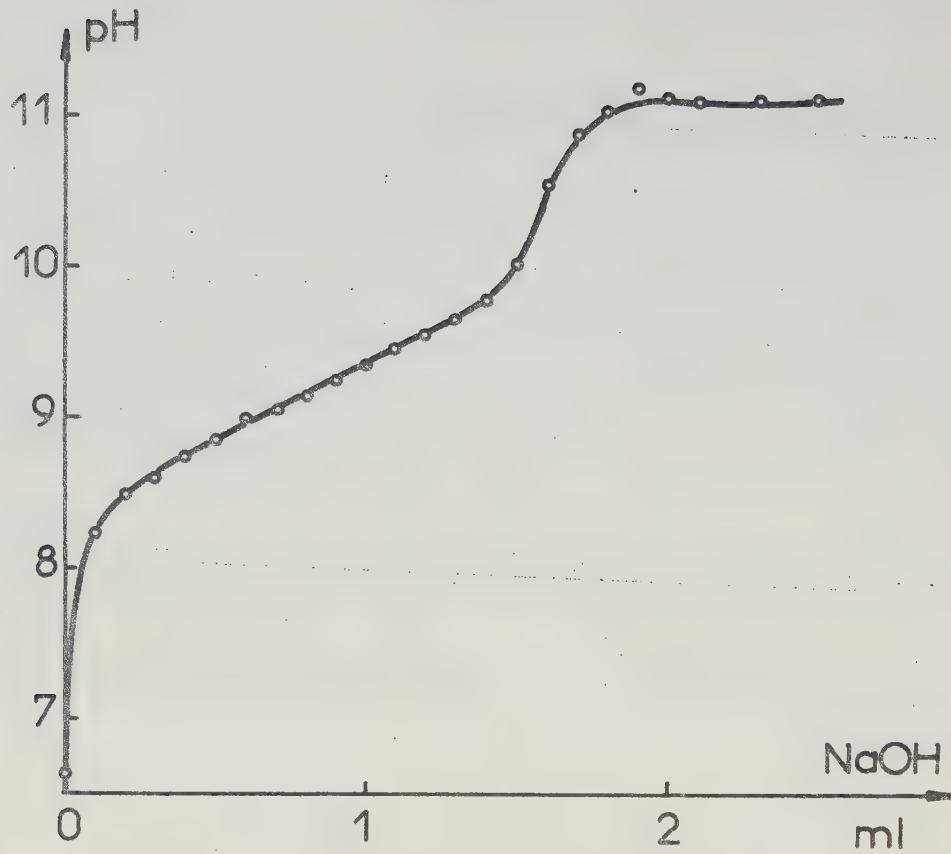


Figure 23 a - Neutralisation de l'acide thioglycolique par la soude alcoolique

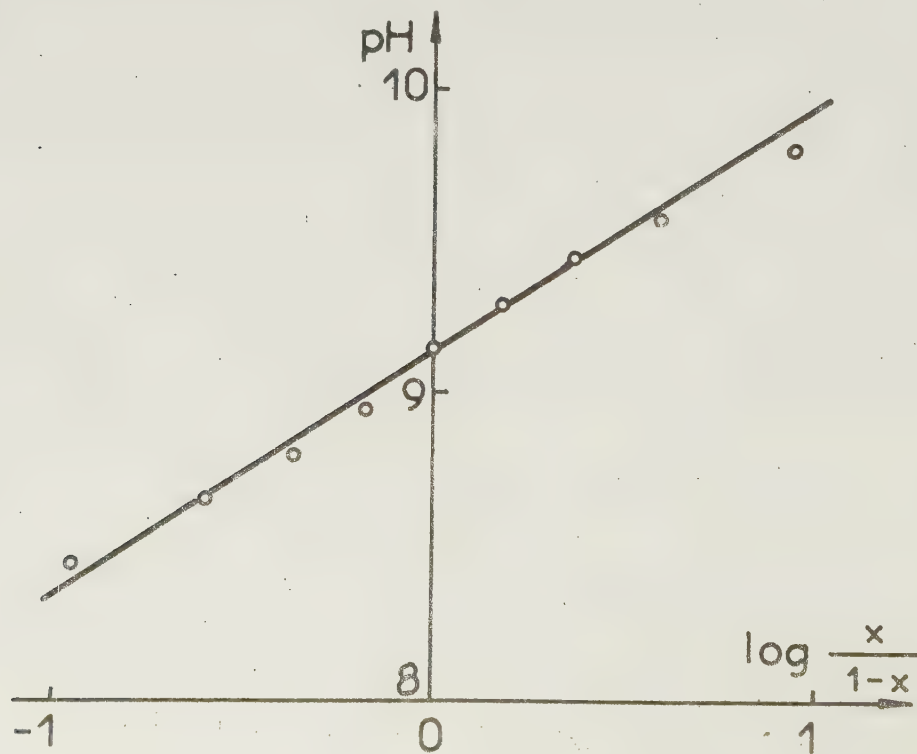
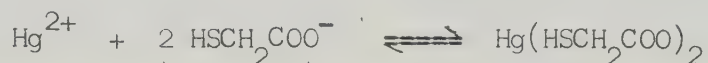


Figure 23 b - Courbe $\text{pH} = f(\log x/1-x)$

La position des points équivalents montre qu'il y a eu réaction entre un ion Hg^{2+} et deux molécules d'acide thioglycolique avec libération d'un proton par molécule d'acide. La formation du complexe mercurique à partir de l'acide correspond donc à l'équilibre entre quatre espèces :



Le procédé le plus simple aurait consisté à opérer en milieu suffisamment alcalin pour que tout l'acide soit sous la forme $\text{HSCH}_2\text{COO}^-$ ce qui revenait à étudier, de nouveau, un équilibre entre trois espèces :



Malheureusement, le DMF s'hydrolyse rapidement en milieu alcalin et surtout, nous n'avons pas trouvé de mélange tampon susceptible de fixer le pH à une valeur élevée sans complexer en même temps les ions mercuriques.

Nous avons alors utilisé le procédé indirect qui consiste à fixer le pH à une valeur quelconque inférieure au pK de l'acide. Le complexe, très stable, se formant dès les milieux acides, nous avons pu travailler en solution HClO_4 0,1 N (pH = 1).

La concentration $|\text{X}^-|_s$ de la solution en ion complexant (ici $|\text{HSCH}_2\text{COO}^-|_s$) et la concentration en acide thioglycolique sont reliées par la formule :

$$\frac{|\text{HSCH}_2\text{COO}^-|_s |\text{H}^+|}{|\text{HSCH}_2\text{COOH}|_s} = K_1' = 10^{-9,25}$$

A pH 1, la quantité d'acide en solution est égale, à $10^{-8,25}$ près, à la quantité d'acide introduite, et il vient :

$$\begin{aligned} \log |\text{X}^-|_s &= \log |\text{HSCH}_2\text{COOH}|_i - \text{pK}_1' + \text{pH} \\ &= \log |\text{HSCH}_2\text{COOH}|_i - 8,25 \end{aligned}$$

Nous constatons que la formule du complexe pourra être obtenue en examinant la pente de la droite $E'_1 = f(\log | \text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H} |_i)$

Quant à l'expression de la constante dans ce cas particulier, nous l'obtenons en remplaçant $\log | X^- |_s$ par l'expression ci-dessus dans les calculs développés page 55 et nous obtenons :

$$pK = \frac{E_1 + 0,021 - E'_1}{0,029} + a(8,25)$$

Les valeurs pH et pK'_1 étant connues à 0,1 unité près, il s'introduit ainsi une erreur supplémentaire $\pm 0,2 a$ dans le calcul du pK.

4.5.5.2. Etude du complexe -

Le faisceau des courbes intensité-potentiel obtenues est reproduit figure 24. La vague d'oxydation du mercure correspondant à la concentration 4.10^{-4} M/l en thioglycolate est normalement bien définie. Par contre, un maximum anodique est observé vers -0,080 V pour des concentrations supérieures. Un phénomène analogue a été observé, dans l'eau, par ZUMAN ⁽⁷⁾ qui attribuait cette anomalie à une réaction d'adsorption à l'électrode.

Nous avons vérifié que le système est rapide. En effet, nous avons mesuré :

$$E_{1/2 \text{ an}} = E_{1/2 \text{ cat}} = -0,500 \pm 0,005 \text{ V}$$

La droite $E = f(\log i/(i_d - i)^a)$ de l'équation (11) présente une pente de 31 mV par unité de logarithme pour $a = 2$ (valeur a_1 du tableau V). Ceci vérifie la formule $\text{Hg}(\text{HSCH}_2\text{COO})_2$ du complexe.

D'autre part, la droite $E'_1 = f(\log | \text{HSCH}_2\text{COOH} |_i)$ de l'équation (14) présente une pente de 58 mV par unité de logarithme. Nous avons par suite :

$$a = \frac{58}{29} = 2 \text{ (valeur } a_2 \text{ du tableau V)}$$

et confirmation de la formule du complexe ci-dessus.

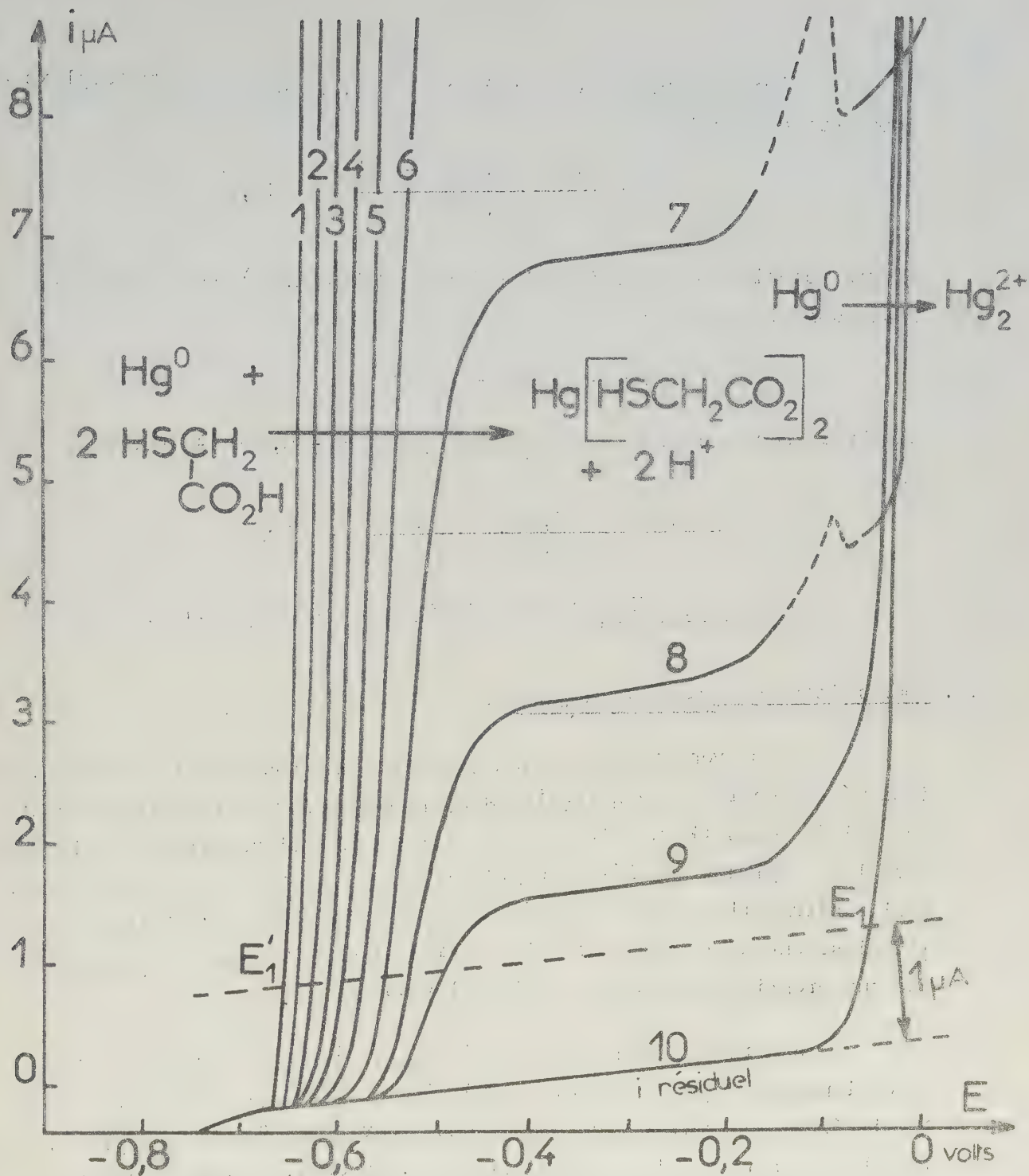


Figure 24 - Oxydation du mercure en présence de thioglycolate en milieu HClO_4 0,1 N

- | | |
|---|--|
| (1) $[\text{HSCH}_2\text{COO}^-] = C = 0,1 \text{ M}$ | (6) $[\text{HSCH}_2\text{COO}^-] = C/32$ |
| (2) $= C/2$ | (7) $= C/64$ |
| (3) $= C/4$ | (8) $= C/128$ |
| (4) $= C/8$ | (9) $= C/256$ |
| (5) $= C/16$ | (10) $= 0$ |

Compte tenu de cette valeur $a = 2$, la constante du complexe a donc pour expression :

$$pK = \frac{E_1 + 0,021 - E'_1}{0,029} + 16,5$$

L'extrapolation de la droite $E'_1 = f(\log |HSCH_2COOH|)$ pour $|HSCH_2COOH| = 1$ nous donne la valeur :

$$E'_1 = -0,720 \pm 0,005 \text{ V}$$

En milieu non complexant, nous savons que $E'_1 = -0,050 \pm 0,005 \text{ V}$

d'où

$$pK = \frac{-0,050 + 0,021 + 0,720}{0,029} + 16,5$$

$$\underline{\underline{pK = 40,3 \pm 1}} \text{ à force ionique } 0,1 \text{ (HClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ N)}$$

4.6. Comparaison des résultats obtenus -

Nous avons rassemblé les résultats obtenus dans le tableau V et indiqué en regard du pK déterminé dans le DMF les valeurs correspondantes déterminées dans l'eau ⁽⁸⁾. Nous constatons qu'à l'exception du thioglycolate les complexes étudiés sont plus stables dans le DMF que dans l'eau. Ceci confirme l'hypothèse avancée pages 6 et 8, que la stabilisation due à l'abaissement de la constante diélectrique l'emporte sur la dissociation due aux propriétés solvatantes plus élevées du DMF.

Remarquons également que l'augmentation de stabilité varie de façon importante avec la nature de l'anion complexant, ce qui prouve que la différence de solvation des anions (peut-être même des complexes) par le DMF et par l'eau n'est pas négligeable. En ceci, le DMF se distingue de l'ammoniacate de nitrate d'ammonium ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾, de l'éthanolamine ⁽¹¹⁾, de l'acide acétique anhydre ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾, de l'éthylènediamine pure ⁽¹⁴⁾, du dioxane ⁽¹⁵⁾, puisque, dans ces solvants on a pu, avec une bonne approximation, prévoir la stabilité des complexes en considérant uniquement la différence de solvation des cations.

Tableau V - Formules et constantes des complexes étudiés

Agent complexant	Milieu	a_1	a_2	Formule	pK_{DMF}	$pK_{H_2O}^{(8)}$	ΔpK
Thioglycolate	HClO ₄ 0,1 N	2	2	Hg(HSCH ₂ COO) ₂	40,3	43,8	-3,5
Iodure	LiClO ₄ 0,1 M	4	4	HgI ₄ ²⁻	37,1	29,8	7,3
Bromure	"	4	4,1	HgBr ₄ ²⁻	35,9	20,8	15,1
Chlorure	"	4	3,8	HgCl ₄ ²⁻	33,8	15,2	18,6
Thiourée	"	4	3,75	Hg(SC(NH ₂) ₂) ₄ ²⁺	27,3	-	
Thiocyanate	HClO ₄ 0,1 N	4	4,15	Hg(SCN) ₄ ²⁻	23,0	19,8	3,2

4.7. Application aux dosages -

L'existence de complexes mercuriques permet, dans le DMF, le dosage des réactifs complexants du mercure par polarographie anodique.

La mise au point de tels dosages nécessite la connaissance des conditions d'application de la méthode (milieu de formation du complexe, potentiel imposé à l'électrode indicatrice...), conditions qui découlent de l'examen des faisceaux de courbes intensité-potentiel obtenus (Tableau VI

Tableau VI - Conditions de dosage -

Agent complexant	Milieu	Potentiel de mesure en volt	
		1ère vague	2ème vague
Thioglycolate	HClO ₄ 0,1 N	-0,300	-
Iodure	LiClO ₄ 0,1 M	-0,575	-0,200
Bromure	"	-0,500	-0,175
Chlorure	"	-0,475	-0,200
Thiourée	"	-0,250	-
Thiocyanate	HClO ₄ 0,1 N	-0,150	-

En portant l'électrode à gouttes au potentiel indiqué, nous avons vérifié que, dans le milieu choisi, l'intensité i_d du courant de diffusion anodique mesurée était rigoureusement proportionnelle à la concentration en agent complexant dans le domaine allant de 10^{-4} à $1,5 \cdot 10^{-3}$ M/l ceci à condition, bien entendu, d'opérer à température constante.

La figure 25 représente la variation de i_d en fonction de la concentration du thiocyanate, du thioglycolate et de la thiourée. En ce qui concerne les halogénures -figure 26-, nous constatons que la loi de proportionnalité est vérifiée aussi bien pour la première vague que pour la deuxième.

Cette méthode de dosage est susceptible de s'appliquer à tous les réactifs complexants du mercure dans le DMF.

4.8. Détermination des domaines d'électroactivité à une électrode de mercure -

Dans un milieu et à une électrode déterminés, il n'est pas possible d'explorer un domaine de potentiel illimité.

Du côté anodique, la courbe intensité-potentiel correspondant à l'espèce la plus facile à oxyder parmi celles présentes en grande concentration (solvant, électrolyte-support, électrode) constituera une barrière de potentiel infranchissable. Du côté cathodique, la barrière correspond au corps le plus facile à réduire. La position de ces deux barrières délimite le domaine d'électroactivité.

A partir des faisceaux de courbes que nous avons tracés, il est possible de déterminer l'étendue du domaine d'électroactivité à une électrode de mercure plongeant dans une solution d'électrolyte 0,1 M dans le DMF.

En milieu acide perchlorique, la barrière anodique se situe vers -0,05 V et correspond à l'oxydation de l'électrode (figure 27).

En présence d'halogénures 0,1 M, cette barrière se situe vers -1,0 V et correspond à la formation du complexe HgX_4^{2-} .

La barrière cathodique se situe à -1,55 V en milieu $HClO_4$ 0,1 N (réduction des protons) et à -2,7 V en milieu $LiClO_4$ 0,1 M (réduction de Li^+).

A une électrode de mercure dans le DMF, nous observons donc un domaine d'électroactivité variant, selon l'électrolyte-support utilisé, de 0,55 V (iodure en milieu acide) à 2,65 V ($LiClO_4$ 0,1 M).

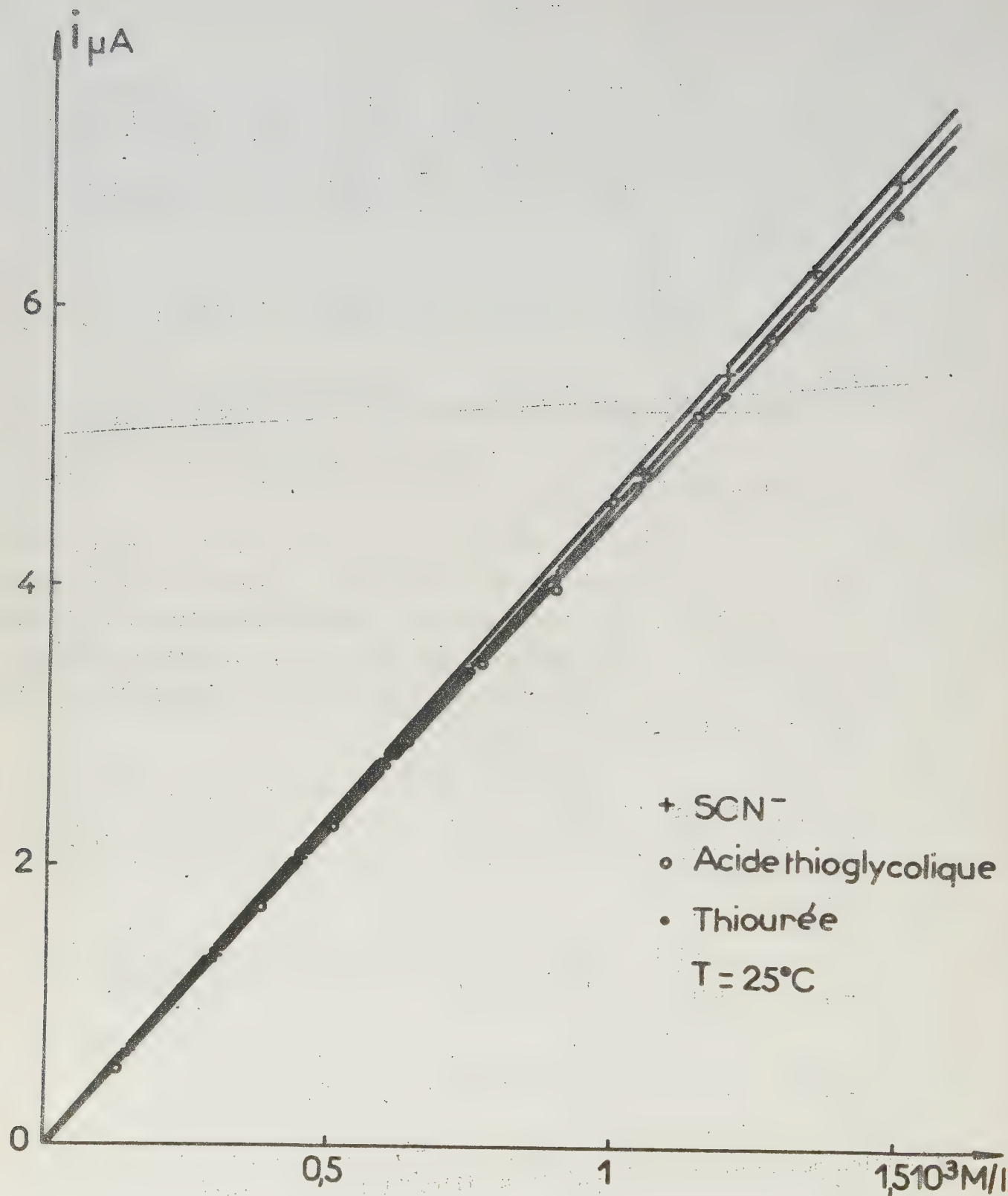


Figure 25 - Courbes d'étalonnage $i = f(|X^-|)$

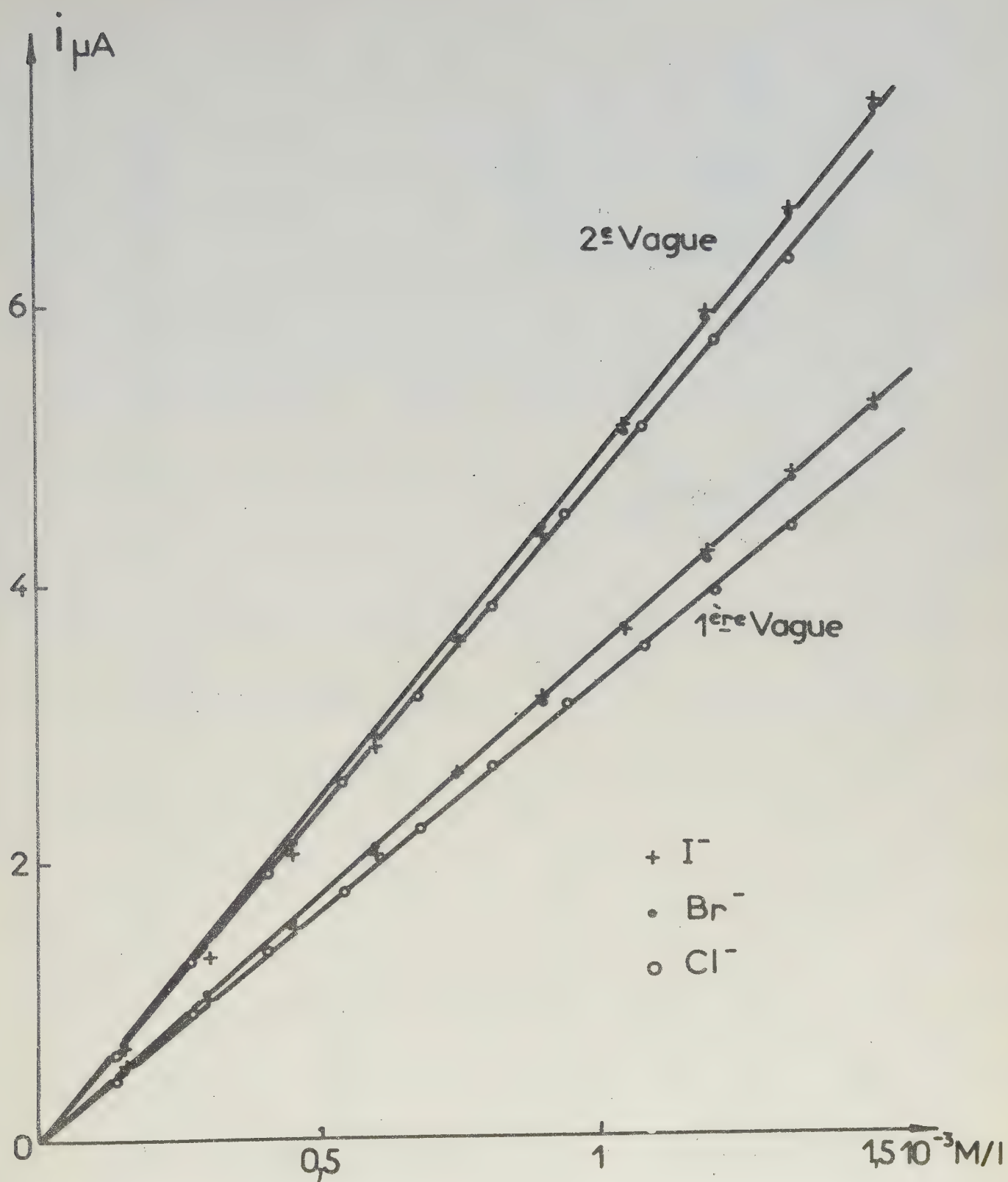


Figure 26 - Courbes d'étalonnage $i = f(|X^-|)$

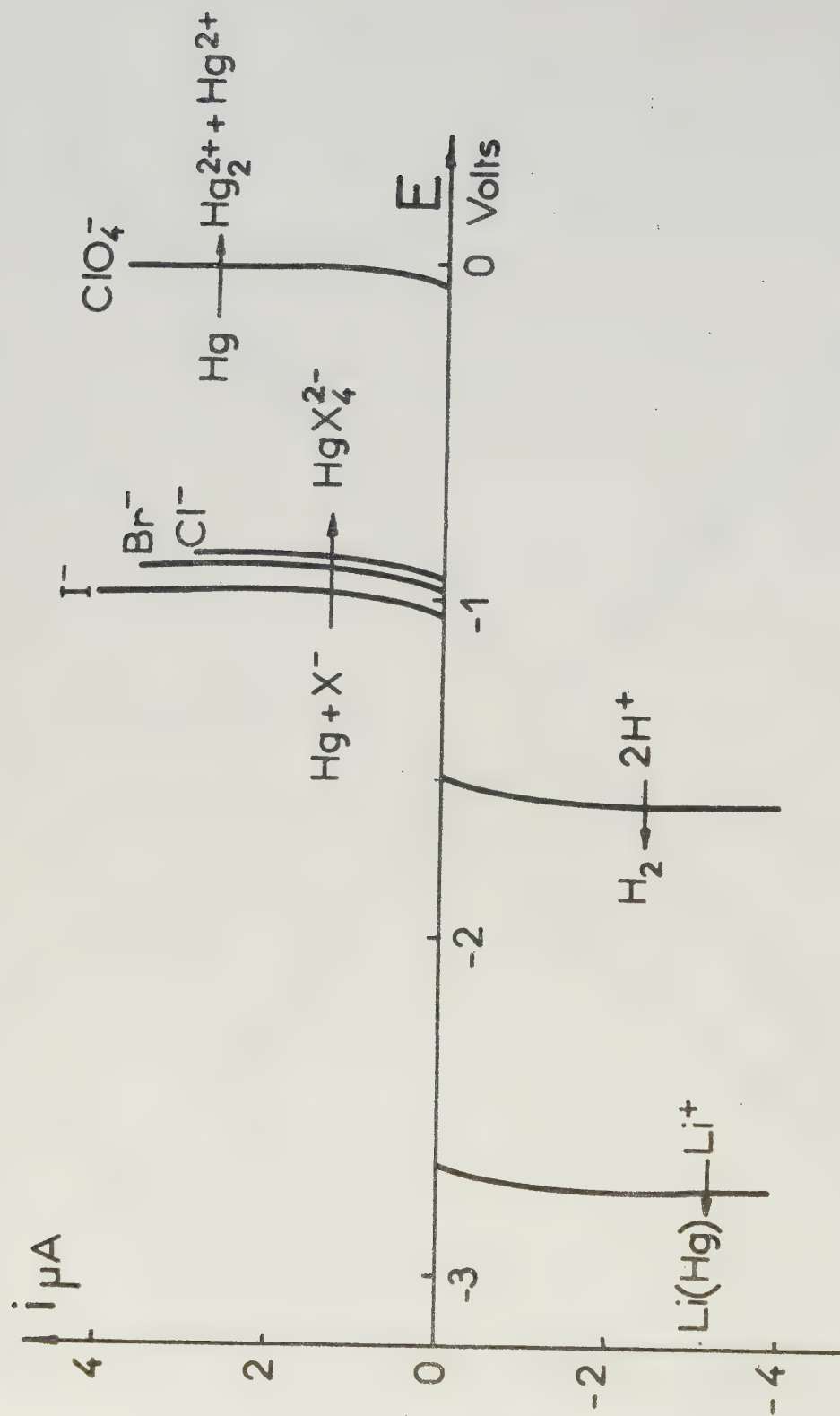


Figure 27 - Domaines d'électroactivité à une électrode de mercure dans le diméthylformamide

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) J.K. GORMAN, Thèse, Univ. Mic., 58-7254 ; Dissert. Abstr., 1959, 19, 1930.
- (²) P.H. GIVEN et M.E. PEOVER, J. Chem. Soc., 1959, p. 1602.
- (³) I.M. KOLTHOFF et C.S. MILLER., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1405.
- (⁴) C.J. NYMAN, D.K. ROE et D.B. MASSON, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 4191.
- (⁵) M. TÉZÉ et R. SCHAAL, Bull. Soc. chim., 1962, p. 1372.
- (⁶) J. DESBARRES, Bull. Soc. chim., 1962, p. 2103.
- (⁷) P. ZUMAN, "Organic Polarographic Analysis", Pergamon Press LTD, London, 1964, Vol. 12, p. 20 et 99.
- (⁸) L.G. SILLEN et A.E. MARTELL, "Stability constants of metal-ion complexes", Special Publication n° 17, The Chemical Society, Burlington House, London, 1964.
- (⁹) A. THIEBAULT, M. HERLEM et J. BADOZ-LAMBLING, Revue de Chimie Minérale, 1966, t.3, p. 1005.
- (¹⁰) A. THIEBAULT, Thèse, Paris 1967.
- (¹¹) M. GRALL, Thèse, Paris 1964.
- (¹²) B. ADLI-BLOCH et B. TREMILLON, Bull. Soc. chim., 1965, p. 1683.
- (¹³) B. ADLI-BLOCH et B. TREMILLON, Bull. Soc. chim., 1965, p. 1691.
- (¹⁴) M. BIGOIS, J.C. TOULLER et B. TREMILLON, Bull. Soc. chim., 1965, p. 1847.
- (¹⁵) R.R. GUTIERREZ-FLORES et B. TREMILLON, Bull. Soc. chim., 1963, p. 2878.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié, dans le diméthylformamide, le comportement des ions mercureux et mercuriques en milieu acide non complexant, puis nous avons mis en évidence l'existence de quelques complexes mercuriques très stables.

1 - Etude des propriétés des ions du mercure en milieu non complexant -

Nous avons démontré que l'ion mercureux existe, dans le DMF comme dans l'eau, sous la forme du dimère Hg_2^{2+} .

Nous avons déterminé les valeurs des potentiels standards des couples $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$:

$$E_{01}^{\circ} = 0,058 \pm 0,005 \text{ V}$$

$$E_{12}^{\circ} = 0,100 \pm 0,019 \text{ V}$$

et calculé la valeur de la constante de dismutation des ions mercureux :

$$\text{pK} = 0,70 \pm 0,25 \text{ par méthode électrochimique}$$

$$\text{pK} = 1,0 \pm 0,5 \text{ par voie chimique}$$

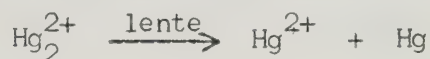
Le domaine d'existence des ions Hg_2^{2+} en milieu non complexant est donc beaucoup plus réduit dans le DMF (42 mV) que dans l'eau (120 mV). Parallèlement, la dismutation des ions Hg_2^{2+} est environ dix fois plus importante en milieu organique qu'en milieu aqueux ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} \neq 2$). Il semble donc que le DMF ait plus d'affinité que l'eau pour les ions mercuriques, ou moins d'affinité pour les ions mercureux (à moins que les deux phénomènes n'interviennent).

Cette différence d'affinité n'est pas cependant suffisante pour provoquer comme dans certains autres solvants une inversion des potentiels avec dismutation totale du mercure (I).

Bien que les ions mercureux et mercuriques existent en milieu acide non complexant dans le DMF, leurs solutions ne sont pas stables : nous avons montré que les ions mercuriques étaient réduits en ions mercureux par l'acide formique résultant de l'hydrolyse du solvant :



et que par suite de la dismutation des ions mercureux :



la réaction conduisait finalement au mercure :



2 - Etude de quelques complexes mercuriques -

Par oxydation du mercure en présence de chlorure, bromure, iodure, thiourée, thiocyanate et acide thioglycolique, nous avons mis en évidence l'existence de complexes très stables dont nous avons déterminé la formule et la constante de dissociation (voir tableau V p. 75).

Nous constatons qu'à l'exception du thioglycolate, les complexes étudiés sont plus stables dans le DMF que dans l'eau. La stabilisation des complexes due à l'abaissement de la constante diélectrique l'emporte donc sur la dissociation due aux propriétés solvatantes plus élevées du DMF.

Nous remarquons également que l'augmentation de stabilité varie de façon importante avec la nature de l'anion complexant, ce qui prouve que la différence de solvation des anions (peut-être même des complexes) par le DMF et par l'eau n'est pas négligeable.

Ainsi, nous avons montré que le comportement des ions mercureux et mercuriques est qualitativement identique dans le DMF et dans l'eau mais les ions mercureux sont moins stables et les complexes mercuriques plus stables dans le DMF.

TABLE DES MATIERES

	page
AVANT-PROPOS	
INTRODUCTION	1
Chapitre 1 - Généralités	2
1.1. Le diméthylformamide ou DMF	2
1.2. Influence du solvant sur les propriétés en solution	4
1.3. Méthode de travail	8
Bibliographie	11
Chapitre 2 - Techniques expérimentales	13
2.1. Produits et réactifs	13
2.2. Electrode auxiliaire et électrodes indicatrices	14
2.3. Electrode de référence	15
2.4. Tracé des courbes intensité-potentiel	19
2.5. Mesures de pH	20
Bibliographie	22
Chapitre 3 - Propriétés des ions mercureux et mercuriques en milieu non complexant	23
3.1. Introduction bibliographique	23
3.2. Existence des ions mercureux	24
3.3. Détermination des potentiels standards	25
3.3.1. A partir des courbes polarographiques	25
3.3.2. A partir des courbes voltampérométriques sur platine poli	29
3.3.3. Par oxydation électrochimique du mercure	34
3.4. Détermination de la constante de dismutation de l'ion mercureux	38
3.4.1. Méthode électrochimique	40
3.4.2. Méthode chimique	40

3.5. Evolution des solutions mercureuses et mercuriques dans le DMF	42
Bibliographie	49
Chapitre 4 - Etude de quelques complexes mercuriques	50
4.1. Equation des courbes d'oxydation du mercure	51
4.2. Formule des complexes	54
4.3. Constante de dissociation des complexes	55
4.4. Mode opératoire	56
4.5. Résultats obtenus	58
4.5.1. Complexes $\text{Hg}^{2+} - \text{Cl}^-$ et $\text{Hg}^{2+} - \text{I}^-$	58
4.5.2. Complexe $\text{Hg}^{2+} - \text{Br}^-$	62
4.5.3. Complexe $\text{Hg}^{2+} - \text{SCN}^-$	64
4.5.4. Complexe $\text{Hg}^{2+} - \text{Thiourée}$	66
4.5.5. Complexe $\text{Hg}^{2+} - \text{Thioglycolate}$	69
4.6. Comparaison des résultats	74
4.7. Application aux dosages	76
4.8. Domaines d'électroactivité dans le DMF à une électrode de mercure	77
Bibliographie	81
Résumé et conclusion générale	82

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L' ELECTROLYSE ET LE RAFFINAGE ELECTROLYTIQUE DE METAUX EN MILIEU ORGANIQUE

Vu

Les Membres du Jury,

[Signature]
5/30

Y. Breant
[Signature]
(J. Robin)

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

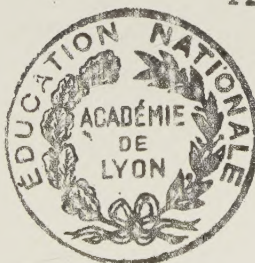
[Signature]

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 5 juin 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université



[Signature]
P. LOUIS

Jury : MM. PRETTE
ROBIN
Mme BADOZ
Mme BREANT

